EXPERIMENTELLE BEITRÄGE ZUR AUFKLÄRUNG DES OBERFLÄCHENVERSTÄRKTEN RAMANEFFEKTES (SERS) VON KALT NIEDERGESCHLAGENEN SILBERFILMEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Christian Pettenkofer
aus Berlin

Düsseldorf Oktober ~~1986~~ 1987

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

EXPERIMENTELLE BEITRÄGE ZUR AUFKLÄRUNG DES OBERFLÄCHENVERSTÄRKTEN RAMANEFFEKTES (SERS) VON KALT NIEDERGESCHLAGENEN SILBERFILMEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Christian Pettenkofer

aus Berlin

Düsseldorf Oktober 1986

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Otto

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Stark

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 1. 1987

Einleitung....3

Ziel der Arbeit und Überblick....6

Grundlagen....7

Klassische SERS-Modelle....14

Chemische Modelle....19

Experimentelles....24

Experimentelle Ergebnisse....26

Ramanspektren von Pyridin auf Silbereinkristallen....26

Bedeckungsabhängigkeit und klassische Depolarisation des anregenden Feldes....29

Sauerstoff....32

Kohlenmonoxid....53

Kohlenwasserstoffe....74

Methan....75

Äthan....80

Äthylen....86

Diskussion....93

Abschließende Zusammenfassung....97

Literaturverzeichnis....100

Anhang....105

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0033

Viele Prozesse in unserer Umwelt finden als chemische Reaktionen an Oberflächen von Festkörpern statt. Trotzdem ist die Oberflächenphysik eine junge Wissenschaft. Zum einen liegt dies daran, daß erst in den 60er und 70er Jahren die apparativen Voraussetzungen für die Anwendungen der Elektronenspektroskopie an Oberflächen, z.B. die Erzeugung von Ultrahochvakua (UHV) routinemäßig zur Verfügung standen. Zum anderen ist ein gutes Verständnis der Festkörpereigenschaften nötig, und die Festkörperphysik selbst ist ja auch relativ jung. Um Vorgänge wie die Katalyse oder auch die Korrosion von Metallen zu verstehen und beschreiben zu können, sind aber detaillierte Informationen über die Festkörperoberfläche unabdingbar. Gerade das Verständnis des wirtschaftlich gesehen so wichtigen Prozesses der Katalyse befindet sich fast noch im Stadium der Alchimie: Man weiß, daß es funktioniert und einige Rezepturen sind vorhanden, aber warum gerade Silber einen guten Katalysator für die Ethylen-Epoxidation ergibt, ist weitgehend unbekannt. Ein weiterer Aspekt für das zunehmende Interesse an der Oberflächenphysik ist die immer weitergehende Miniaturisierung von Halbleiterstrukturen in der Elektronik. Auf diesem Paradegebiet der Festkörperphysik werden durch das Immerkleinerwerden der Strukturen Störungen der Oberfläche immer mehr das Verhalten der Schaltelemente bestimmen.
Der erste Schritt bei der Katalyse, oder auch der Korrosion, ist die Adsorption eines Moleküls auf einer Festkörperoberfläche. Arbeitet man sich experimentell an die Nachahmung dieses Vorganges heran, wird man sich zuerst mit Einkristallen befassen, wohlwissend, daß gerade Katalysatoren eine unregelmäßige Oberfläche besitzen. Geht man also von einem einkristallinen Substrat aus, ist die Symmetrie, die schon durch den Übergang vom Kristallinneren zur Oberfläche erniedrigt wurde, durch das Adsorbieren eines Moleküls noch weiter verringert worden. Man untersucht die Bindungsverhältnisse, das heißt die Änderung der Molekülorbitale durch die Adsorption und die elektronischen Zustände des Systems aus Adsorbat und Substrat experimentell heute fast routinemäßig mit einer großen Zahl von elektronenspektroskopischen Methoden, wie Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS), Ultaviolettphotoemissionspektroskopie (UPS),Beugung langsamer Elektronen (LEED) ,Hochaufgelöste Energieverlustspektroskopie (EELS),Augerelektro-

nenspektroskopie (AES) usw. Eine andere Möglichkeit um die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Unterlage zu untersuchen ist es, sich die Molekülschwingungen anzusehen. Eine Bindung an die Substratoberfläche wird unter Umständen einige Molkülorbitale beeinflussen und so die Frequenz einzelner oder aller Schwingungsmoden des Moleküls verändern, oder es treten neue Schwingungen auf, die das Molekül alleine nicht zeigte, wie z.B. die des Adsorbates gegen die Unterlage. Neben der Infrarotspektroskopie wird die hochaufgelöste Elektronenergieverlustspektroskopie angewendet, die aber auf Anwendungen im Vakuum beschränkt bleibt. Die Auflösung ist zwar geringer als bei der IR-Spektroskopie, aber die Methode ist sehr empfindlich.

Die Ramanspektroskopie sollte wegen des niedrigen Streuquerschnittes für so geringe Konzentrationen, wie sie ein Adsorbat an der Oberfläche darstellt, nicht anwendbar sein. Ihre Vorteile wären die sehr gute Auflösung, keine Beschränkung in niedrigen Wellenzahlbereichen und, daß sie eine insitu Methode ist, die nicht auf Anwendungen im UHV beschränkt bleibt. In wässrigen Lösungen an Elektrodenoberfläche wäre die Ramanspektroskopie anwendbar.

Umso erstaunlicher war es, als Fleischmann et al. 1974 / 1 / über Ramansignale von Pyridin adsorbiert auf elektrochemisch aufgerauhten Silberelektroden berichteten. Das erhaltene Signal wurde in erster Linie der durch die Aufrauhung vergrößerten Oberfläche zugeschrieben. 1977 wurde das Experiment von Jeanmaire und VanDuyne /2/ wiederholt. Diese erkannten, daß die Intensität des Ramansignals der an der Silberoberfläche adsorbierten Pyridinmoleküle um etwa 6 Größenordnungen verstärkt sein mußte gegenüber dem Wert, den man für eine Monolage erwarten würde. Diese Entdeckung rief großes Interesse hervor und eine Vielzahl von Publikationen ist seitdem über diesen Effekt, der das Kürzel SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) erhielt, erschienen. Das Interesse war auch deshalb so groß, weil dieser Effekt es möglich machen könnte, z.B. Katalysatoren während des Betriebes zu untersuchen.

Um dies zu ermöglichen muß aber zuerst der Mechanismus, der für die enorme Verstärkung verantwortlich ist, verstanden werden. Eine fast unübersehbare Anzahl von Veröffentlichungen ist in den letzten Jahren erschienen, die alleine nur aufzuklären versuchten, welche Moleküle auf welchen Substraten verstärkte Ramansig-

nale zeigten /3/. Es ergab sich, daß man, um eine Verstärkung zu erzielen, eine gewisse Rauhigkeit des Substrates benötigt. Dabei zeigt Silber als Substrat die größten Verstärkungen.
Schon in den ersten Veröffentlichungen wurde allgemein akzeptiert, daß die Rauhigkeit des Substrates die Grundvoraussetzung für den Effekt ist; die Art der Rauhigkeit und die damit verbundenen Modellvorstellungen über den Mechanismus des SERS-Prozesses sind aber bis heute umstritten. Der überwiegende Teil der involvierten Arbeitsgruppen nimmt an, daß durch Rauhigkeiten der Ag-Oberfläche >1-2 nm elektromagnetische, plasmonartige Resonanzen das Feld des eingestrahlten Laserlichtes am Ort des adsorbierten Moleküls verstärken. Für spezielle Oberflächengeometrien lassen sich auf diese Weise Verstärkungen von 11 Größenordnungen berechnen!
Ein anderer Typ von Modell geht von einer sogenannten chemischen Verstärkung aus. An atomar rauhen Metalloberflächen, (Stufen, Halbkristallagen usw), ist die Kopplung von Photonen an e-h Paaranregungen erhöht. Ein so angeregtes Elektron oder Loch kann durch Ladungsübertrag (Charge-Transfer, CT) das Adsorbat anregen und bei seiner strahlenden Rekombination das Molekül in einem angeregten Schwingungszustand hinterlassen. Dies würde einem resonanten Ramanstreuprozeß entsprechen, bei dem bekanntlich der Streuquerschnitt um mehrere Größenordnungen anwachsen kann und so die Verstärkung erklärt. Berechnungen zu diesem Modell gibt es leider noch nicht in dem Maße, wie sie für die klassischen Modelle existieren, da die Bindungsverhältnisse des Adsorbates und die elektronische Struktur an den atomaren Rauhigkeiten des Substrates nicht bekannt sind. Es lassen sich aber gerade in diesem Charge-Transfer Modell eine Vielzahl von experimentellen Fakten verstehen, die dagegen in dem klassischen Modell der elektromagnetischen Feldverstärkung nicht erklärbar sind, oder diesem sogar widersprechen.

Ziel der Arbeit und Überblick

Es soll durch Adsorptionsexperimente für verschiedene Gase auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen gezeigt werden, daß für diese Filme die Verstärkung des Ramanstreulichtes nicht durch plasmonartige Feldverstärkungen eklärt werden kann, sondern durch einen chemischen Verstärkungsmechanismus für Moleküle, die an speziellen Plätzen atomarer Rauhigkeit adsorbiert sind. Für einen Silbereinkristall mit einer (110) Fläche und einer Vicinalfläche wird gezeigt, daß auf atomar glatten Flächen keine Verstärkung der ersten Adsorbatlage, im Widerspruch zu Ergebnissen von Udagawa / 4 /, gefunden wird. Für Pyridin und einige andere Adsorbate wird eine von der Präparationstemperatur und Ausheiltemperatur der Silberfilme abhängige zusätzliche Verstärkung gefunden, die elektromagnetischer Natur sein kann, aber ebenso auch in einem Modell erklärt werden kann, das einem nicht resonanten Elektronensteuprozeß ähnelt. Für den Sauerstoff wird bei tiefen Temperaturen eine Dissoziation an den atomaren Rauhigkeiten gefunden. Dieser atomare Sauerstoff unterdrückt das SERS-Signal des molekularen Sauerstoffes. Ebenso werden von atomarem Sauerstoff bereits vorhandene Signale von anderen Adsorbaten ausgelöscht. Für CO ergibt sich eine besonders hohe Verstärkung des Ramanstreulichtes, die für kalt niedergeschlagene Silberfilme als Substrat nicht durch elektromagnetische Modelle erklärbar ist. Linienverschiebung und -Verbreiterung mit zunehmender Bedeckung deuten ebenfalls auf einen "chemischen Effekt" hin. Aus der Abwesenheit eines Signales für schwach adsorbiertes CO an Terrassenplätzen muß wieder auf einen sehr geringen Anteil der klassischen elektrodynamischen Verstärkung geschlossen werden. Aus dem Vergleich des Ramansignales von Molekülen, die an Plätzen atomarer Rauhigkeit adsorbiert sind, zu denen, die sich auf Terrassen und in weiteren Lagen befinden, kann die Verstärkung direkt bestimmt werden. Dies wird für CO und Ethan gezeigt. Für die geringere Verstärkung des Ethan wird ein weiterer Verstärkungsmechanismus mittels Elektron-Lochpaaranregung vorgeschlagen. Im Gegensatz zum Charge-Transfer-Modell ist dieser Prozeß nicht resonant, und be-

nötigt nicht die Existenz eines Affinitätsniveaus des Adsorbates im Bereich der Laserenergie oberhalb des Ferminiveaus.

Grundlagen

In einem Ramanstreuexperiment werden Moleküle durch monochromatisches Licht angeregt. Untersucht man das Streulicht-Spektrum, so findet man neben dem intensiven elastisch gestreuten Rayleighstreulicht mit der eingestrahlten Frequenz schwächere Linien, die zu höheren und tieferen Frequenzen, bezogen auf die Rayleighlinie, verschoben sind. Den inelastisch gestreuten Anteil bezeichnet man als Ramanstreulicht. Die Wellenlängendifferenzen der

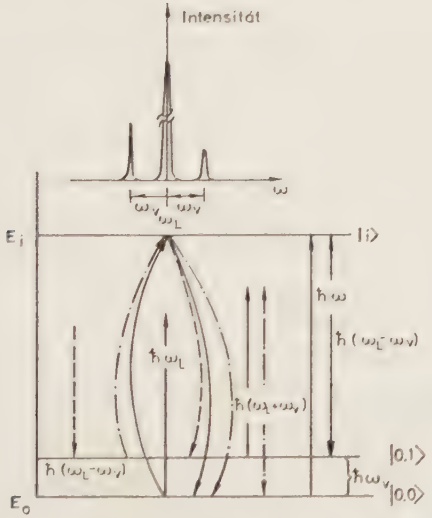


Bild 1: Ramanstreuprozeß an einem Molekül mit Grundzustand $|0,0\rangle$, Schwingungungszustand $|0,1\rangle$ und angeregten elektronischen Zuständen $|i\rangle$ mit dem zugehörigen Ramanspektrum für den Stokes- und Antistokesprozeß.

UNIV. LEIBZIG ZBL.

Ramanlinien zur Rayleighlinie liegen im Infraroten, in einem Frequenzbereich also, in dem die Schwingungsfrequenzen der Moleküle liegen. Den Mechanismus der Ramansteuung kann man nun als kohärenten Streuprozeß so beschreiben, daß das einfallende Photon

mit Energie $\hbar\omega_L$ Elektronen des Moleküls für sehr kurze Zeit dt in Niveaus $E_{|i\rangle} > \hbar\omega_L$ (Bild 1) anregt, die bei der Rückkehr nicht in den Grundzustand fallen, sondern in energetisch benachbarte angeregte Schwingungszustände. Das abgestrahlte Photon hat dann gegenüber dem eingestrahlten die Energie zur Anregung einer Schwingung $\hbar\omega_v$ verloren und somit die Energie $\hbar\omega_L - \hbar\omega_v$. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit, die von der thermischen Energie kT abhängt, kann das Molekül auch aus einem angeregten Schwingungszustand angeregt werden und nach wiederum kleinem dt in den Schwingungsgrundzustand zurückkehren. Das emittierte Photon hat dann die Energie $\hbar\omega_L + \hbar\omega_v$. Die Photonen mit der Energie $\hbar\omega_L - \hbar\omega_v$ nennt man Stokeslicht, die mit der Energie $\hbar\omega_L + \hbar\omega_v$ Antistokeslicht. Für die Intensität der Stokesstrahlung im vorresonanten Fall ($\hbar\omega_L < E_{|i\rangle}$) kann man schreiben /5/:

$$I_m = \omega^4 \cdot |\alpha(\omega)|^2 E^2$$

ω ist die Frequenz des Stokeslichtes, $\alpha(\omega)$ der Ramantensor, der sich aus der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten des Moleküles ergibt. Der Wirkungsquerschnitt für die Ramanstreuung ist solange sehr klein, wie die Energie der Laserphotonen $\hbar\omega_L$ kleiner als eine elektronische Anregungsenergie des Moleküls ist. Liegt dagegen $\hbar\omega_L$ im Bereich einer elektronischen Anregung des Moleküls, kann $\alpha(\omega)$ sehr groß werden, und damit auch die Intensität des Ramanstreulichtes. Für $\alpha(\omega)$ findet man in Störungsrechnung zweiter Art:

$$\alpha(\omega) = \sum_j \frac{\langle f|H|j\rangle\langle j|H|g\rangle}{\omega_L - \omega_j - 2i\Gamma}$$

$|g\rangle$ ist der Anfangszustand, $\langle f|$ der Endzustand und $|j\rangle$ ein angeregter Zustand des Moleküls, mit der Anregungsenergie $\hbar\omega_j$. H ist der Wechselwirkungsoperator und $2i\Gamma$ eine Dämpfung. Kommt $\hbar\omega_L$ in den Bereich von $\hbar\omega_j$ wird $\alpha(\omega)$ groß bei hinreichend kleiner Dämpfung. Man spricht dann vom Resonanzramaneffekt.

Für einzelne Schwingungsmoden bestehen nun Auswahlregeln, die darüber entscheiden, ob in einem Molekül mit einem Symmetriezentrum eine Mode IR- oder ramanaktiv ist. IR-aktiv ist eine Mode dann, wenn sich das Dipolmoment bezüglich der zu der Schwingung gehörenden Normalkoordinate während der Schwingung ändert. Eine Schwingung ist im Gegensatz dazu ramanaktiv, wenn sich die Ableitung der Polarisierbarkeit nach der betreffenden Normalkoordinate ändert. Im Schwingungsspektrum des CO_2 sind die antisymme-

trische Valenz- und die Deformationsschwingung streng IR-aktiv und die symmetrische Valenzschwingung streng ramanaktiv.
Nach einer Abschätzung von Pockrand / 6 / für die Ramanintensität der symmetrischen Ringschwingung v1 von einer Monolage Pyridin adsorbiert auf einem Einkristall (atomar glatte Oberfläche) detektiert man etwa 2 Photonen pro Sekunde im Maximum der Linie. Es liegt an der Grenze dessen was man über der Statistik des Untergrundes mit konventionellen Apparaturen noch messen kann.

Läßt man dagegen auf einem im UHV kalt niedergeschlagenen Silberfilm einen Bruchteil einer Monolage Pyridin adsorbieren, erhält man bei den gleichen experimentellen Voraussetzungen wie in der oben angeführten Abschätzung etwa 10^{5} Photonen im Maximum der v1.

Neben diesem Intensitätsgewinn gibt es eine Reihe von weiteren Merkmalen, die mit dem Auftreten des SER-Effektes verbunden sind. Als SERS-aktiv zeigen sich eine Vielzahl von Systemen. Ein guter Überblick darüber, was bis jetzt veröffentlicht wurde, findet sich in den Übersichtsartikeln von Otto / 7 / und Pockrand / 6 /.

Die ersten Arbeiten wurden an elektrochemisch aufgerauhten Ag-, Cu- und Au Elektroden durchgeführt / 8 // 9 // 10/. Otto erhielt von an Luft geschmirgeltem und in Cyaniddämpfe gehaltenem Ag /11/ verstärkte Ramanspektren. Rowe et al. / 12/ verwendeten photochemisch aufgerauhte Silberproben im UHV. Wood und Klein 13/ schlugen im UHV einen Silberfilm bei 120K nieder und begasten ihn mit CO. Das erhaltene SER-Signal verschwand nach dem Aufwärmen des Filmes irreversibel. Weiter wurde SERS an kalt niedergeschlagenem Au / 14/, Cu / 15/, Al / 16/, K / 17/, Na / 18/ und Li / 19/ gefunden. Parker et al. / 27/ erhielten von Rhodiumkolloiden auf einer Aluminiumoxidunterlage verstärkte Ramanspektren von Pyridin. Benner et al. fanden auf Platinkolloiden SERS von adsorbiertem $Pt(CN)_4^{2-}$ /118/. Bemerkenswert ist noch eine Arbeit über SERS an flüssigem Quecksilber, da an dieser Oberfläche keine supraatomaren Rauhigkeiten zur Ankopplung von Oberflächenplasmonen stabil sind / 20/. Neben den kalt niedergeschlagenen Filmen kann man auch Inselfilme als SERS-aktive Substrate verwenden /21/. Kirtley / 22/ verwendete photolithographisch hergestellte Gitter aus Silizium auf die Silber niedergeschlagen wurde. Eesley verwendete polykristalline gesputterte Silberfolien / 23/.

Loo berichtet über SERS von Cd in der elektrochemischen Zelle /24/.

Weiterhin will ich mich vornehmlich auf die Eigenschaften kalt niedergeschlagener Silberfilme beschränken. Als kalt niedergeschlagener Film soll ein im UHV bei 10-150K auf ein poliertes Cu Substrat niedergeschlagener Film gelten. Anhand eines Spektrums sollen nun die wichtigsten typischen Merkmale von SERS besprochen

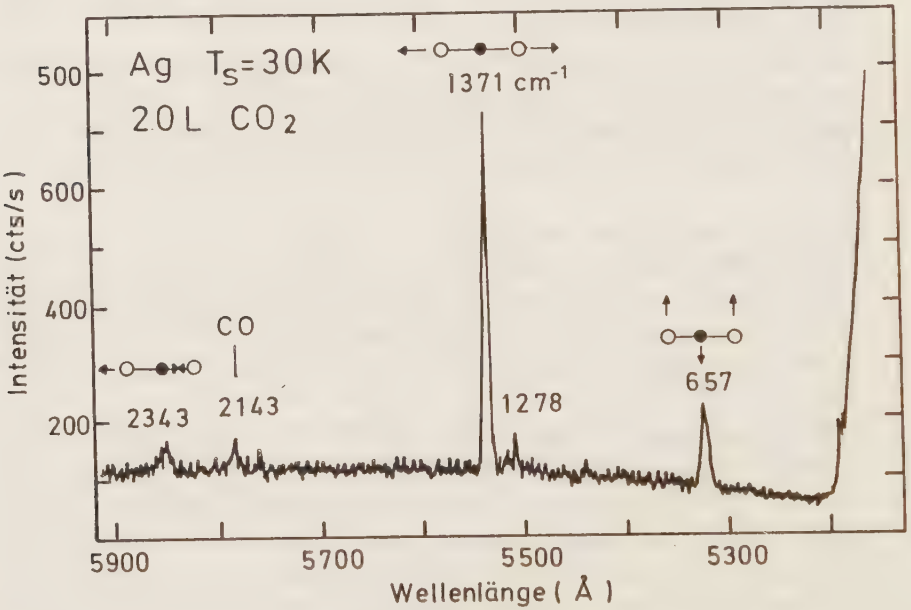


Bild 2: SER-Spektrum von 20L CO_2 adsorbiert auf einem bei 30K niedergeschlagenen Silberfilm. Die Dunkelzählrate beträgt 10cts/s.

werden. Das in Bild 2 gezeigte Spektrum stammt von einem bei 30K niedergeschlagenen und mit weniger als einer Monolage CO_2 bedeckten Silberfilm. Nach einer ähnlichen Abschätzung wie der oben angeführten für Pyridin würde man für eine Monolage CO_2 auf einer glatten Silberoberfläche für die vs mit dem Streuquerschnitt $\sigma vs = 3{,}9 \cdot 10^{-31}$ cm^2/sterad mol /25/ etwa 0,05 Photonen pro Sekunde erhalten. Bei einer gemessenen Intensität von 600 cts/s im SERS-Spektrum ergibt sich also grob eine Verstärkung von mehr als vier Größenordnungen. Bemerkenswert ist, daß man im SER-Spektrum neben der im freien Molekül einzig ramanaktiven vs auch die ansonsten nur IR-aktiven antisymmetrischen Knick- und Streckschwingungen

beobachtet. Die Auswahlregeln für IR und Ramanspektroskopie sind also nicht mehr wirksam. (Für Benzol tritt im SER-Spektrum sogar eine weder IR- noch ramanaktive sogenannte stumme Mode auf.) Bei 1278 cm^{-1} liegt die auch in freiem CO_2 meßbare Fermiresonanz der vs mit 2δ. Die Linie bei 2137cm^{-1} rührt von Verunreinigungen durch CO her. Die SER-Linien des Adsorbates sind vollständig depolarisiert / 26/. Für niedrige Bedeckungen des Adsorbates findet man häufig für einige bestimmte Ramanschwingungsmoden eine geringfügig andere Schwingungsfrequenz als für höhere Bedeckungen und die Verstärkung ist für erstere in der Regel höher. Die Intensitätsverhältnisse einzelner Schwingungen des Adsorbates untereinander weichen von den Werten des freien Moleküls u.U. stark ab. So sind die C-H Moden in Kohlenwasserstoffen schwächer verstärkt als zum Beispiel C=C Gerüstmoden / 39/. Pockrand zeigte für eine Reihe von Adsorbaten auf Ag-,Cu- und Au-Filmen, daß die Anregungsprofile (Intensität einer Schwingungsmode in Abhängigkeit von der Anregungsenergie) von der klassischen ω^4 Abhängigkeit abweichen, und eine deutliche Resonanz zeigen / 28/.

Neben der Verstärkung von Adsorbatlinien findet man noch eine Reihe von Merkmalen, die auch auf unbegasten SERS-aktiven Filmen in einem Streulichtspektrum beobachtet werden. Auffällig sind ein breiter, fast strukturloser Untergrund und an der Flanke der Rayleighlinie drei Strukturen, die von Pockrand und Otto / 39/ defektinduzierten Zonenrandphononen des Silbers zugeordnet wurden. (Im obigen Spektrum ist nur die Linie bei 160 Wellenzahlen sichtbar.) Normalerweise sind Zonenrandphononen in fcc Metallen mit der Ramanspektroskopie nicht anregbar.

Die Reflektivität eines SERS-aktiven Ag-Filmes beträgt nur etwa 60% der von gut ausgeheiltem Silber. Das Rayleighstreulicht eines solchen Ag-Filmes ist nahezu vollständig polarisiert und relativ schwach. Erst beim Aufwärmen des Filmes nehmen die Intensität der Rayleigh Strahlung und der Depolarisationsgrad zu. Ebenso erreicht die Reflektivität nach dem Aufwärmen auf Zimmertemperatur ihren für Silber typischen Wert / 30/.

Schon Wood und Klein / 13/ fanden, daß das Ramansignal des Adsorbates nach dem thermischen Ausheilen auf Zimmertemperatur irreversibel verschwindet. Pockrand und Otto zeigten dies für Pyridin auf Silber, und daß auch nach einem erneuten Abkühlen und Begasen die Ramanlinien des Adsorbates nicht wiederkehren / 29/. Ebenso

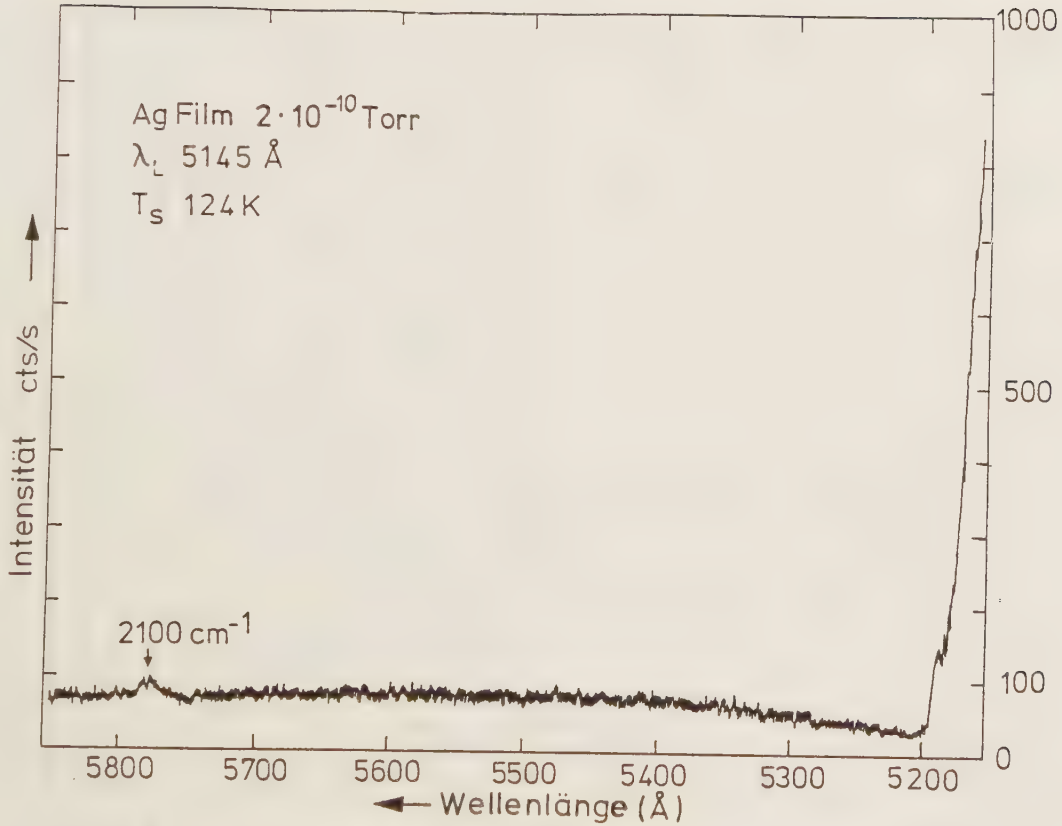


Bild 3: Ramanspektrum eines unbegasten bei 124K niedergeschlagenen Silberfilmes.

gehen der Untergrund und die Phononenlinien irreversibel verloren / 29/.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Entdeckung der Porosität der SERS-aktiven Filme. Für kalt niedergeschlagene Cu-Filme war dies bereits lange bekannt / 31/. Eickmans fand, daß die tatsächliche Oberfläche der kalt niedergeschlagenen Filme fast zwei Größenordnungen größer ist als die der bei Raumtemperatur präparierten. Aus dem Ausbleiben des Photoemissionssignales von adsorbiertem Xe im Falle der SERS-aktiven Filme konnte nur geschlossen werden, daß diese Filme hochporös sind. Durch Thermodesorptionsspektroskopie konnte Eickmans weiterhin zeigen, daß in den Porositäten Stellen mit einer erhöhten Adsorptionsenergie für Adsorbate vorhanden sind. Diese Stellen stehen nun in engem Zusammenhang mit dem Auftreten von SERS-Linien von chemisorbierten Molekülen. Diese Plätze zeigen das gleiche Temperaturverhalten wie man sie für die Ramanlinien des Adsorbates findet, beide lassen sich im etwa gleichen Temperaturbereich durch Ausheilen zerstören. Die elektronische Struktur an diesen Defekten ist allerdings schwierig aufzuklären, da z.B. die Austrittstiefe für Photoelektronen kleiner ist als die Tiefe der Poren / 32/.

SERS ist also nicht allein die Verstärkung der Ramanlinien eines Adsorbates auf speziell präparierten Metalloberflächen, sondern ein sehr komplexer Effekt, der einerseits mit der Struktur kalt niedergeschlagener Filme zusammenhängt, andererseits muß eine Theorie zur Beschreibung von SERS auch die Wechselwirkung des Adsorbates mit seiner Unterlage berücksichtigen. Diese Wechselwirkung wird einerseits durch die Linienverschiebung einzelner Schwingungen für chemisorbierte Moleküle an einer Minorität von Oberflächenplätzen und andererseits durch die dort wirkende besonders hohe Verstärkung belegt / 7 /.

Die theoretischen Modelle, die in den letzten 10 Jahren zur Beschreibung von SERS entwickelt wurden, lassen sich in zwei große Gruppen einteilen. Einmal die klassischen Modelle, die in der Hauptsache die Verstärkung des Ramanstreulichtes erklären wollen, und zweitens die sogenannten chemischen Modelle, die die Verstärkung durch die besondere elektronische Struktur der speziell präparierten Metalloberfläche und ihrer Wechselwirkung mit dem Adsorbat erklären.Einen Überblick über die klassischen Theorien zu SERS und ihre Mechanismen sind umfassend unter Berücksichtigung sehr umfangreicher experimenteller Daten in dem Übersichtsartikel

von Otto /7/ diskutiert. Ein weiterer Übersichtsartikel von Moskovits gibt ebenfalls einen Überblick über die klassischen Verstärkungsmodelle /121/.

Klasssische SERS-Modelle

Die sogenannten klassischen Theorien erklären SERS durch die Verstärkung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes mittels oberflächenplasmonartiger Resonanzen, die durch supraatomare Rauhigkeiten an die eingestrahlte und emittierte Welle koppeln. An einer atomar ebenen Metalloberfläche kann Licht im allgemeinen nicht an Oberflächenplasmonen koppeln, da der k-Vektor des Photons kleiner ist als der des zugehörigen Plasmons. King et al. gaben 1978 /119/ ein Modell für SERS an, das die Verstärkung des elektromagnetischen Feldes durch die Bildladungsfelder des adsorbierten Moleküles auch an ebenen Metalloberflächen erklären sollte. Das induzierte Dipolmoment im Molekül setzt sich dabei aus dem eingestrahlten Feld und dem Feld der Bildladung zusammen. Das Molekül wird dabei als Punktdipol im Abstand r von der Oberfläche angenommen. Mit der DK ϵ für gut ausgeheiltes Silber und ϵ_a für das umgebende Medium ergibt sich für das Feld der Bildladung: $E_{i,m}=[(\epsilon-\epsilon_a)/(\epsilon+\epsilon_a)]\mu/4r^3$. Die Verstärkung fällt extrem schnell mit zunehmendem r ab: Für r=1.65Å ist sie 10^6, aber für r=2Å nur noch 200! Dieses Modell wurde von Feibelmann /120/ angezweifelt und konnte auch experimentell /59/ /60/ nicht bestätigt werden.

Bekannt ist z.B. das Koppeln von Licht an Plasmonen bei Beugungsgittern. Dabei liefert das Photon die Energie und das periodische Gitter den zur Anregung des Plasmons nötigen Impuls. Genauso kann das elektromagnetische Strahlungsfeld auch mit Hilfe von anderen "Rauhigkeiten" an ein Oberflächenplasmon koppeln. Im Falle der kalt niedergeschlagenen Filme soll nun durch die Anregung von solchen oberflächenplasmonartigen Resonanzen das Feld am Ort des adsorbierten Moleküles erhöht werden. Dies kann nun sowohl für den einfallenden Kanal als auch für den abstrahlenden Kanal geschehen. Die Rauhigkeiten werden nun in den einzelnen Modellen durch verschiedene Topographien angenähert. Rechnungen von Kerker / 33/ zeigen für kleine Silberkugeln im Rayleighlimit (a<10 nm) Anregungen von oberflächenplasmonartigen Einteilchenresonanzen.

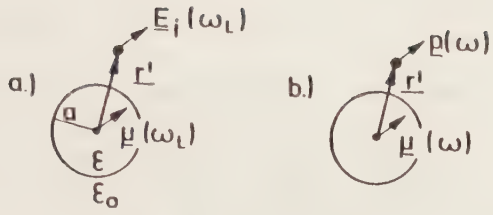


Bild 4:a)Das anregende Feld E_i am Ort r' des adsorbierten Moleküls an einer Silberkugel mit Radius a und Dipolmoment $\mu(\omega_L)$. b)Das entsprechende Bild für das Streufeld des Moleküls./7/,/33/

Kerker betrachtet das vom Laserlicht ω_L erzeugte Dipolmoment $\mu(\omega_L)$ einer Ag-Kugel mit Radius a (Bild 4) und DK $\epsilon(\omega)$ am Ort des adsorbierten Moleküls: $\mu(\omega_L) = a^3 g_o E_i$ mit $g_o = \frac{\epsilon(\omega_L)/\epsilon - 1}{\epsilon(\omega_L)/\epsilon + 2}$

E_i ist das einfallende E-Feld und ϵ die DK des umgebenden Mediums. Das Molekül wird durch das anregende Feld als Summe aus eingestrahlten Feld E_i und dem durch die Resonanz der Kugel erzeugten Feld zu Schwingungen mit der Stokesfrequenz ω gezwungen mit $p(\omega) = \alpha E_p$ mit α als dem Ramantensor des Moleküls. Das gesamte abgestrahlte Feld setzt sich aus $p(\omega)$ und dem wiederum durch die Resonanz der Ag-Kugel als Antenne abgestrahlten Feld zusammen mit $\mu(\omega) = a^3 g E_d$, wobei E_d das Feld von $p(\omega)$ im Kugelzentrum ohne die Kugel ist. Der Verstärkungsfaktor g für das abgestrahlte Feld ist analog zu dem des eingestrahlten Feldes, nur daß die Laserfrequenz ω_L durch die Stokesfrequenz der betreffenden Molekülschwingung ersetzt wird. Ist die Stokesverschiebung $\omega_L - \omega$ klein, so sind g und g_o für $\epsilon = 1$ und $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ bei $\omega_p/\sqrt{3}$ in Resonanz. Für die Gesamtverstärkung der Ramanintensität gibt Kerker dann folgenden Ausdruck an: $G = 5|(1+2g_o)(1+2g)|^2$. Das Maximum der berechneten Verstärkung liegt bei 10^6, allerdings bei einer Wellenlänge von 380nm. Eine andere Rechnung von Gersten und Nitzan wurde für Ag-Sphäroide auf einer leitenden Unterlage bei Berücksichtigung der Bilddipole durchgeführt / 34/. Das Licht hat dabei nahezu streifenden Einfall und parallele Polarisation. Für diesen Fall rührt die Verstärkung des Feldes von zwei Beiträgen her, einmal von den oberflächenplasmonartigen Resonanzen der Sphäroide wie von Kerker im einfacheren Fall der Kugeln angegeben, zum anderen für nadelförmig gestreckte Sphäroide, die aus der Oberfläche herausragen. Daraus ergibt sich eine zusätzliche Feldverstärkung durch den Spitzeneffekt, der das Feld auf der Spitze einer solchen Nadel

wie bei einem Blitzableiter konzentriert. Durch Kombination beider Beiträge werden von Gersten et al. Verstärkungen von 10^{11} errechnet.

Eine weitere Möglichkeit eine Feldverstärkung durch Anregung von Plasmonen zu berechnen ist, die kollektiven Resonanzen der Silber Kugeln oder Sphäroide untereinander zu betrachten, wie es von Moskovits / 35/ oder auch von Burstein und Chen / 36/ gerechnet wurde. Moskovits zeigte, in Einklang mit der Maxwell-Garnett Theorie, die Abhängigkeit der kollektiven Resonanzfrequenz von der Teilchendichte. Dabei wird eine effektive DK $\epsilon(\omega)_{eff}$ berechnet, die sich aus der DK des umgebenden Mediums, dem Füllfaktor, und der DK der Metallpartikel zusammensetzt. Es existiert dann eine gekoppelte Dipolmode aller Teilchen, die für den Füllfaktor gegen Null wieder auf die Einteilchen-Resonanz führt. Chen und Burstein behandeln derartige kollektive Resonanzen für Silber-Inselfilme auf einem dielektrischen Substrat (Bild 5). Die Silberpartikel werden von gleicher Form angenommen und regelmäßig auf dem Substrat verteilt angeordnet. Durch die Wechselwirkung der induzierten Dipole der benachbarten Metallteilchen untereinander und der Bilddipole in der Unterlage ergeben sich für die kollektive Resonanz parallel zum Substrat eine Rotverschiebung und für die senkrechte Resonanz eine Blauverschiebung bezüglich der Einteilchenresonanz. Die Gesamtverstärkung von mehreren Größenordnungen ergibt sich wieder aus dem Produkt der Verstärkungen für den anregenden und abstrahlenden Kanal.

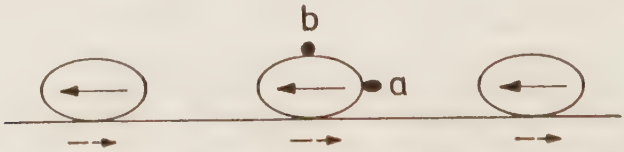


Bild 5: Regelmäßige Anordnung von Rotationsellipsoiden auf einer ebenen Oberfläche (Inselfilm). Die Pfeile geben die Dipolmomente und ihre Bilddipole wieder. a und b geben Adsorptionsplätze an.

Neben den hier kurz angerissenen Modellen gibt es noch eine Reihe von klassischen und halbklassischen Theorien zu SERS. Hier sollen noch kurz die Arbeiten von Garcia / 37/ und Wirgin / 38/ erwähnt werden, da sie versuchen unter dem Gesichtspunkt der porösen Struktur der SERS-aktiven Filme mit elektromagnetischen Modellen SERS zu beschreiben. Garcia nähert die stark gestörte Topographie der kalt niedergeschlagenen Filme durch ein sinusförmiges Gitter

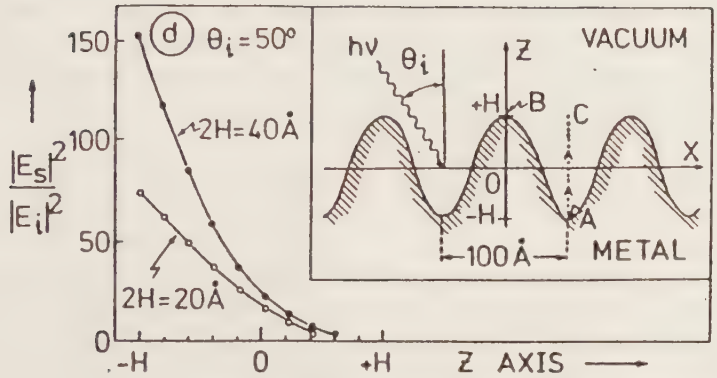


Bild 6: Topographie der Oberfläche eines SERS-aktiven, porösen Silberfilmes nach dem Modell von N. Garcia aus / 94/. Links im Bild die berechnete Feldverstärkung für verschiedene Porentiefen.

an, wobei die Gitterfurchen die innere poröse Struktur der Filme darstellen sollen. Mit der Annahme von optischen Konstanten für gut ausgeheiltes einkristallines Silber findet Garcia am Grund einer Gitterfurche die größte Feldverstärkung, wenn sich das Molekül längs der Oberflächennormalen dem Boden der Furche nähert. Dies soll beweisen, daß nur Moleküle SERS zeigen können, die sich in den Poren eines SERS-aktiven Filmes befinden. Nach den vorgenannten klassischen Modellen würde man erwarten, daß auf einer Gittererhebung das größte elektromagnetische Feld wirksam wäre. Pettinger hat die Rechnung durchgeführt /116/ und auch gefunden, daß dort das Feld mehr verstärkt wird als in einer Furche.

Wirgin rechnet dagegen die Ramanverstärkung für eine Oberfläche aus, die aus senkrechten Gräben von konstanter Breite und Tiefe in regelmäßigen Abständen auf einer ansonsten ebenen Oberfläche angeordnet besteht. Bei einer Behandlung des Problemes, wie es aus der Theorie der Mikrowellen und Wellenleiter bekannt ist, erhält Wirgin nahe der öffnung aber innerhalb einer solchermaßen angenäherten Pore die größte Verstärkung. Dies steht in krassem Gegensatz zu dem was Garcia findet. Ein experimentelles Faktum ist, daß von Grimzewski / 42/ mit einem Rastertunnelmikroskop für einen kalt niedergeschlagenen und mit Pyridin begasten Silberfilm nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, wenn der Film längst seine SERS Aktivität verloren hat, genau die Oberflächenstruktur gefun-

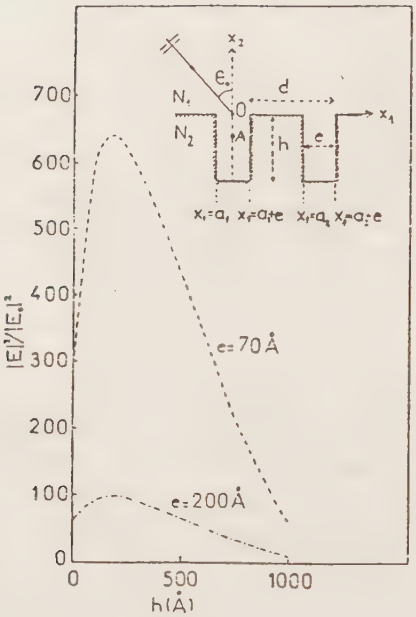


Bild 7: Geometrie der Oberfläche eines porösen Silberfilmes nach den Vorstellungen von Wirgin / 38 /. Am Ort A wird die Verstärkung des Feldes berechnet, die für zwei verschiedene Porenweiten angegeben ist. Die Periode beträgt dabei d=100nm.

den wird, die Garcia und Wirgin beschreiben: Eine von Gräben und Buckeln überzogene Oberfläche. Wohingegen ein bei Raumtemperatur niedergeschlagener Film im Rastertunnelbild "glatt" erscheint.
Gemein ist allen elektromagnetische Modellen, daß für die DK des Silbers immer Werte für gut ausgeheiltes Silber benutzt werden. Das Feld ist auch nicht auf die erste Lage des Adsorbates beschränkt und auch nicht auf einzelne Moleküle, sondern sollte exponentiell mit der Entfernung von der Oberfläche abfallen. Die Verstärkung sollte dann auf alle Moleküle in der Reichweite dieses Feldes wirksam sein. Daß Molekülschwingungen, wie im Falle der sehr hochfrequenten C-H Moden, weniger verstärkt sind, ist in den klassischen Modellen durch ein Auseinanderdriften der Resonanzen für den anregenden und abstrahlenden Kanal erklärbar.
In einer neueren Überlegung /121/ vermischt Moskovits Ideen aus dem Adatom-Modell /43/ mit elektromagnetischen, klassischen Vorstellungen. Moskovits schlägt als Verstärkungsmechanismus die Kopplung der Adsorbatschwingung eines chemisorbierten Moleküls an Oberflächenplasmonen durch einen periodischen Ladungsübertrag während der Molekülschwingung vor. Die Molekülschwingung modu-

liert so die Polarisierbarkeit des Metallteilchens, das die Oberflächenrauhigkeit darstellt (z.B. Ellipsoide oder Kugeln). Nach diesem Modell werden auch unterschiedliche Moden eines Moleküls verschieden angeregt, je nach Grad und Natur des Ladungsübertrages. Außerdem sollte ein starker Beitrag zur Ramanverstärkung nur für Moleküle in der ersten Adsorbatlage erwartet werden.

Chemische Modelle

Einen ganz anderen Weg zur Beschreibung von SERS schlägt Otto mit seinem Adatom- oder Charge-Transfer- Modell vor, dessen Grundidee des Ladungsübertrages von Tossatti / 40/ stammt. Wie aus der Theorie der resonanten Ramanstreuung bekannt ist, wächst der Streuquerschnitt u.U. um mehrere Größenordnungen an, wenn die Anregungsenergie in den Bereich einer elektronischen Anregung des Streuers fällt. Im Falle eines Adsorbates auf einer Metalloberfläche muß man die durch die Adsorption veränderten Molekülorbitale und die durch die bloße Anwesenheit der Metallelektronen möglichen zusätzlichen Anregungen berücksichtigen.
Wie bei den klassischen Modellen spielt auch bei den chemischen Modellen die Rauhigkeit des Metallfilmes eine entscheidende Rolle. Waren es dort supraatomare Rauhigkeiten, die zur Durchführung der Rechnung in ein behandelbares Format modelliert wurden, so sind in den chemischen Modellen atomare Rauhigkeiten maßgebend. Als atomare Rauhigkeit einer Oberfläche kann man solche Atome des Metallsubstrates ansehen, die sich an der Oberfläche in ihrer geometrischen Konfiguration mit ihren nächsten Nachbarn von solchen Oberflächenatomen unterscheiden, die Atome in (111), (110) oder (100) Flächen besetzen. Dies sind zum Beispiel an der Oberfläche endende Korngrenzen oder Grenzen von Versetzungen und Stapelfehlern. Ebenso erhält man atomare Rauhigkeiten durch die Relaxation von Gitterparametern bei der Oberflächenrekonstruktion / 41/, / 42/. Es ist einleuchtend, daß eine Oberfläche, die supraatomar rauh ist auch atomar rauh ist, aber eine atomar rauhe Oberfläche kann durchaus geometrisch eben sein.
Der von Otto et al. / 43/ / 44/ vorgeschlagene resonante Streuprozeß sieht dann wie folgt aus. An einem Platz atomarer Rauhigkeit (ASR, Atomic Scale Roughness) wird durch das Laserphoton ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Das angeregte Elektron kann in ein

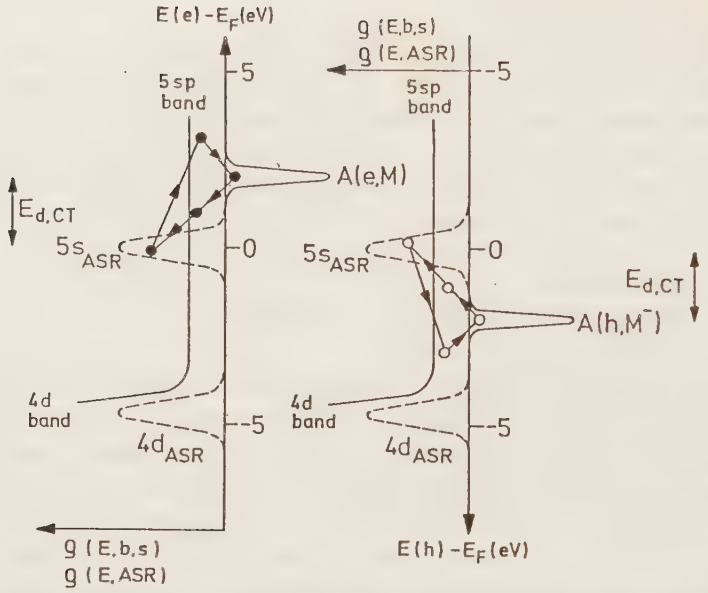


Bild 8a: Ramanstreuprozeß nach dem Adatommodell durch photonenge-triebenen resonanten Ladungstransfer in unbesetzte Affinitätsni-veaus A(e,M), oder aus besetzten Molekülniveaus A(h,M⁻) durch erhöhte Zustandsdichten an quasiatomaren Defekten.

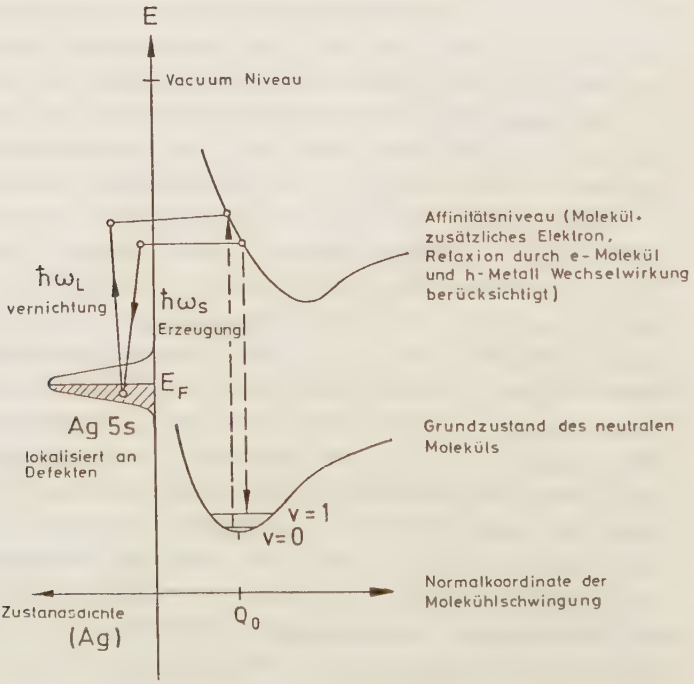


Bild 8b: Ramanstreuprozeß im Vierschrittmodell am Affinitätsni-veau eines Moleküls.

Affinitätsniveau des Adsorbates tunneln, wobei das Molekül eine neue Gleichgewichtslage einnimmt. Dadurch kann das Molekül beim Rücksprung des Elektrons in das Metall in einem angeregten Schwingungszustand verbleiben, dessen Energie dem Elektron entzogen wurde. Wenn das Elektron mit seinem Loch rekombiniert, wird ein um die Energie der angeregten Molekülschwingung stokesverschobenes Photon emittiert. Dieser Prozeß ist dann resonant, wenn die Energie des Laserphotons etwa gleich dem energetischen Abstand des Affinitätsniveaus von der Fermienergie des Metalles ist.

Für hochreflektierende Metalle wie Silber ist im sichtbaren Spektralbereich keine effiziente Anregung von e-h Paaren möglich / 45/. Obwohl die Oberfläche durch die Brechung der Gittersymmetrie schon andere Impulsüberträge als die reziproken Gittervektoren für optische Anregungen zuläßt, ist die Kopplung an e-h Paaranregungen für Photonen im sichtbaren durch die möglichen großen Impulsüberträge von der Größe der Brillouinzone an Defekten (ASR) erhöht. Der im Ramanspektrum des unbegasten SERS-aktiven Filmes auftretende Untergrund und die Ramanstreuung an Zonenrandphononen ist ein Hinweis auf die möglichen großen Impulsüberträge durch atomare Rauhigkeiten / 29/. Für diese beiden Beobachtungen gibt es keine schlüssigen Erklärungen in einem klassischen Modell.

Aus Photoemissionsexperimenten an kalt niedergeschlagenen Silberfilmen von Koch et. al. / 46/ und Eickmans et al. / 47/ ist bekannt, daß diese Filme gegenüber auf Raumtemperatur ausgeheilten, an der Oberkante der d-Bänder eine zusätzlich Emission zeigen, die Zuständen an atomaren Defekten zugeordnet wird. Aus dem Vergleich von Messungen der Ionisationspotentiale an Edelmetallatomen und der Zustandsdichte aus UPS-Spektren muß man erwarten, daß ebenfalls für die 5s Elektronen an solchen atomaren Defekten eine erhöhte Zustandsdichte an der Fermienergie vorliegt / 43/. Daß diese quasiatomaren 5s Zustände in der Photoemission nicht gefunden wurden, kann an dem sehr niedrigen Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation bei den üblichen Anregungsenergien liegen /108/. Daß sie existieren, läßt sich aber zum einen aus der analogen Emission aus den d-Zuständen schließen, zum anderen aus der Tatsache, daß man für kalt niedergeschlagene Alkalifilme eine verstärkte Ausbeute an Photoelektronen gegenüber ausgeheilten Filmen gefunden hat / 48/.

Das Affinitätsniveau eines freien Moleküls kann durch die Chemisorption an einem atomaren Defekt in seiner energetischen Lage und seiner Halbwertsbreite verändert werden. Dadurch werden für einige Moleküle, eben die an Defektplätzen, neue elektronische Anregungen möglich. Der von Otto et al. vorgeschlagene resonante Ramanstreuprozeß hat Ähnlichkeit mit den Shape-Resonanzen, wie sie mit EELS untersucht werden / 49/. Auch dort hält sich ein Elektron, das allerdings als freies Elektron aus dem Vakuum kommt, mit der für die Resonanz passenden Energie in dem Affinitätsniveau des Moleküls auf, und regt beim Verlassen des Moleküls eine Schwingung an, die aus dem Energieverlust des Elektrons bestimmt werden kann. Interessant ist, daß gerade für kalt niedergeschlagene Silberfilme bei einigen Adsorbaten, die auch mit SERS starke Chemisorptionseffekte zeigen, wie CO, Pyridin, Äthylen, Strukturen im EELS-Spektrum gemessen wurden, die von Schmeißer et al. / 50/ Charge-Transfer Anregungen von Silberzuständen in das niedrigste unbesetzte Molekülniveau des Adsorbates zugeordnet wurden. Der Einfluß der Defektzustände des Silberfilmes äußerte sich darin, daß diese Charge-Transfer Struktur nur auf kalt niedergeschlagenen Filmen, nicht aber auf bei Raumtemperatur präparierten Filmen gefunden wurde.

Einen weiteren Hinweis, daß das Affinitätsniveau an der für den Charge-Transfer richtigen energetischen Position liegt, erhielten Otto et al. aus inversen Photoemissionsmessungen von Pyridin auf einer Silber (111)-Fläche und kalt niedergeschlagenen Silberfilmen / 51/,/ 52/. Mit inverser Photoemission werden unbesetzte Zustände des Substrat-Adsorbat Systems zwischen der Fermienergie und dem Vakuumniveau meßbar / 53/. Auf einer Ag(111) Fläche liegt das Affinitätsniveau des Pyridin in der ersten Monolage bei 2,9eV oberhalb E_F für das untere $b_1(\pi^*)$ Orbital. Bei höheren Bedeckungen wird eine weitere Linie bei 6,55eV sichtbar, die dem höher liegendem zweiten b_1 level zugeordnet wird /125/. Die höhere Intensität der Linie bei 2,9eV kann daran liegen, daß das a_2 Niveau zur Emission beiträgt.Auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen liegt im Submonolagenbereich das Affinitätsniveau bei 2,55eV und bei höheren Bedeckungen ist wieder das zweite b_1 Affinitätsniveau des Pyridin zu finden. Dies würde bedeuten, daß mindestens in der ersten Adsorbatlage ein resonanter Charge-Transfer Prozeß auftreten kann.

Im Gegensatz zu den klassischen Modellen, zu denen es eine Viel

zahl von Rechnungen gibt, die je nach Oberflächengeometrie Verstärkungen bis zu 11 Größenordnungen erhalten, gibt es für das Adatom Modell nur wenige Rechnungen. Es soll hier nur über zwei Veröffentlichungen von Ueba berichtet werden. In der ersten berechnet Ueba / 54/ die Ramanpolarisierbarkeit, die durch einen Ladungstransfer aus einem Kontinuum von Metallzuständen in ein unbesetztes Affinitätsniveau des Adsorbates hervorgerufen wird.

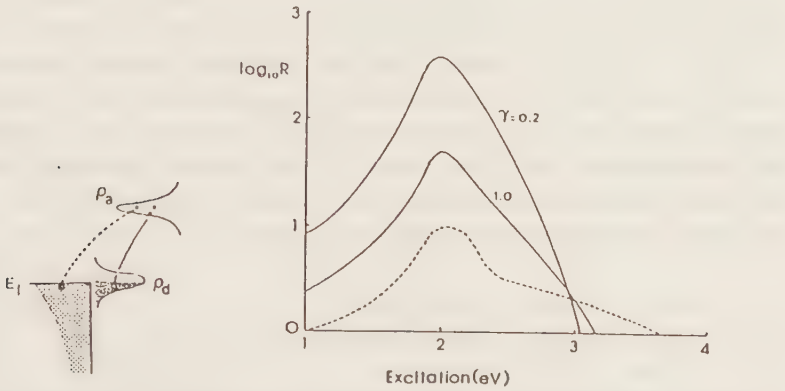


Bild 9: Resonanter Ramanstreuprozeß nach Ueba / 56/ durch Charge-Transfer aus Defektzuständen in ein unbesetztes Adsorbatniveau für verschiedene Halbwertsbreiten der Defektzustände. Gestrichelt ist das Ergebnis für einen Charge-Transfer-Prozeß aus Kontinuumszuständen mit eingetragen.

Eine Verstärkung von bis zu zwei Größenordnungen sollte so erklärbar sein. Die Rechnung folgt einer Idee von Fano / 55/, die die Wechselwirkung von Kontinuumszuständen mit diskreten Niveaus behandelt, z.B. die Autoionisation von Edelgasatomen. Die Ergebnisse von Ueba sagen eine Beschränkung der Verstärkung auf die erste Adsorbatlage voraus. In seiner zweiten Arbeit untersucht Ueba / 56/ den Einfluß von lokalisierten Defektzustände bei der Fermienergie des Metalles und kommt dann auf eine Verstärkung von drei Größenordnungen. Diese Vorstellungen gehen von einem einfachen Zweischrittmodell aus, in dem der Ladungsübertrag direkt von den Metallzuständen in das Affinitätsniveau des Moleküls erfolgt, und von dort rekombiniert das Elektron wieder direkt unter Emission des Stokesphotons mit seinem Loch im Metall.
Otto schlug dagegen ein Vierschrittmodell vor, in dem Die e-h Anregung erst in unbesetzte Metallzustände oberhalb von der Fermi-

energie führt, und erst von dort kann das Elektron in ein Affinilätsniveau des Adsorbates tunneln /110/. Die Rückkehr des Elektrons geschieht dann auch erst durch den Zwischenschritt über die unbesetzten Metallzustände. Es ist aber noch ungeklärt, welche Rolle dabei unbesetzte Oberflächenzustände und Bildladungszustände spielen, wie sie erst kürzlich durch die Inverse Photoemission gefunden wurden /109/.
Lombardi et al. /122/ berechneten die unter anderen von Billmann /113/ gefundene Verschiebung der maximalen SERS-Intensität in Abhängigkeit vom angelegten Potential in der elektrochemischen Zelle durch Berücksichtigung eines Herzberg-Teller-Mechanismus, bei dem energetisch zur Ramananregung benachbarte elektronische Übergänge durch Intensitätsübernahme die Intensität des Ramanstreulichtes erhöhen. Dies geschieht in der Rechnung durch die Annahme von Ladungsüberträgen aus Metallzuständen auf das Adsorbat, oder vom Adsorbat in Metallzustände.

Experimentelles

Für die Messungen wurde die in der Diplomarbeit beschriebene Apparatur benutzt / 30/. Es soll hier deshalb nur ein kurzer Abriß wiedergegeben werden, und im Detail nur auf wesentliche Änderungen eingegangen werden.
Die Silberfilme wurden in einer UHV-Apparatur mit einem Basisdruck von $1\text{-}2 \cdot 10^{-10}$ Torr durch thermisches Verdampfen aus Tantalschiffchen präpariert. Die Reinheit des verwendeten Silbers betrug 99,998%. Das Silber wurde als Tropfen in das Schiffchen geschmolzen und vor dem Aufdampfen durch Glühen entgast. Die Dampfrate wurde jeweils auf einem Glasshutter kontrolliert und betrug 10 nm/s, die Schichtdicke der präparierten Filme war jeweils 200 nm. Die Filme wurden auf mit Diamantpoliermittel poliertem Kupfer niedergeschlagen. Während des Verdampfens stieg der Druck im Rezipienten um weniger als $5 \cdot 10^{-11}$ Torr an. Der optische Aufbau wurde ebenfalls beibehalten. Zur Anregung wurde ein Ar+ Ionenlaser benutzt. Die Laserleistung auf der Probe betrug um 40 mW, es wurde die grüne Linie bei 514,5 nm verwendet. Das Laserlicht war bei allen Experimenten parallel zur Streuebene polarisiert und das Streulicht wurde unpolarisiert aufgenommen. Zur Unterdrückung von Plasmalinien befand sich ein Prismenmonochromator im Strah-

lengang. Die Ramanspektren wurden mit einem 0,85 m Doppelmonochromator und einem gekühlten Photomultiplier mit GaAs Photokathode aufgenommen. Die Verarbeitung der Signale des Multipliers erfolgte durch eine Zählkette mit Einkanaldiskrimination.
Zur Probenkühlung wurden je nach den Erfordernissen zwei Kühlsteme verwendet. Für Temperaturen bis hinab zu 25K wurde ein Kryogenerator mit geschlossenem He-Kreislauf eingesetzt. Der Kryogenerator ist zweistufig und arbeitet nach dem Grifford- Mc Mahon Prinzip. Bei Benutzung dieses Systems durfte die Temperatur während des Ausheizens 90°C nicht überschreiten. Die Probe am Manipulator wurde über eine flexible Cu-Litze mit dem Kaltkopf verbunden. Das Probenblech aus Kupfer wurde gegen den Manipulator durch Glas und Edelstahlteile thermisch isoliert. Ein Strahlungsschild wurde nicht vorgesehen. Die Temperatur der Probe konnte durch Gegenheizen variiert werden. Zur Temperaturmessung wurden ein Au-Fe/Chromel oder NiCr/Constantan Thermoelemente verwendet.
Für Temperaturen bis 9K hinab wurde ein Verdampferkryostat eingesetzt. Durch Einstellung des He-Druckes und durch Gegenheizen konnte die Temperatur in weiten Bereichen verändert werden. Die Probe ist direkt auf die Verdampferfläche aufgeschraubt. Der Verdampfer und die Probe sind bis auf eine etwa 2 cm² große öffnung durch einen abgasgekühlten Strahlungsschild von der thermischen Umgebungsstrahlung geschützt. Der Kryostat ist in eine differentiell gepumpte Drehdurchführung eingebaut, die auf einem x-y-z-Manipulator die volle Beweglichkeit der Probe zuläßt. Die Temperatur des Verdampfers wird über ein Fe-Rh Widerstandsthermometer gemessen. Für die Temperaturregelung stand ein PID Regler zur Verfügung.
Für die Thermodesorptionsmessungen bis 30K hinab wurde die von Eickmans beschriebene Anordnung verwendet / 32/. Für tiefere Temperaturen wurde eine ähnliche Probenhalterung direkt auf dem Verdampfer des Kryostaten befestigt, deren Stromzuführung an mehreren Stellen des Kryostaten sukzessive von der Raumtemperatur abgefangen wurde. Zur Kühlung und Heizung des Cu-Probenplättchens wurde Wolframdraht verwendet, da dieser bei tiefen Temperaturen noch ein ausreichendes Wärmeleitvermögen besitzt / 57/.
Für angegebene Temperaturen gilt folgende Nomenklatur: Ts ist die Depositionstemperatur des Silberfilmes, Ta ist die Temperatur zu der der Film vor dem betreffenden Experiment erwärmt wur-

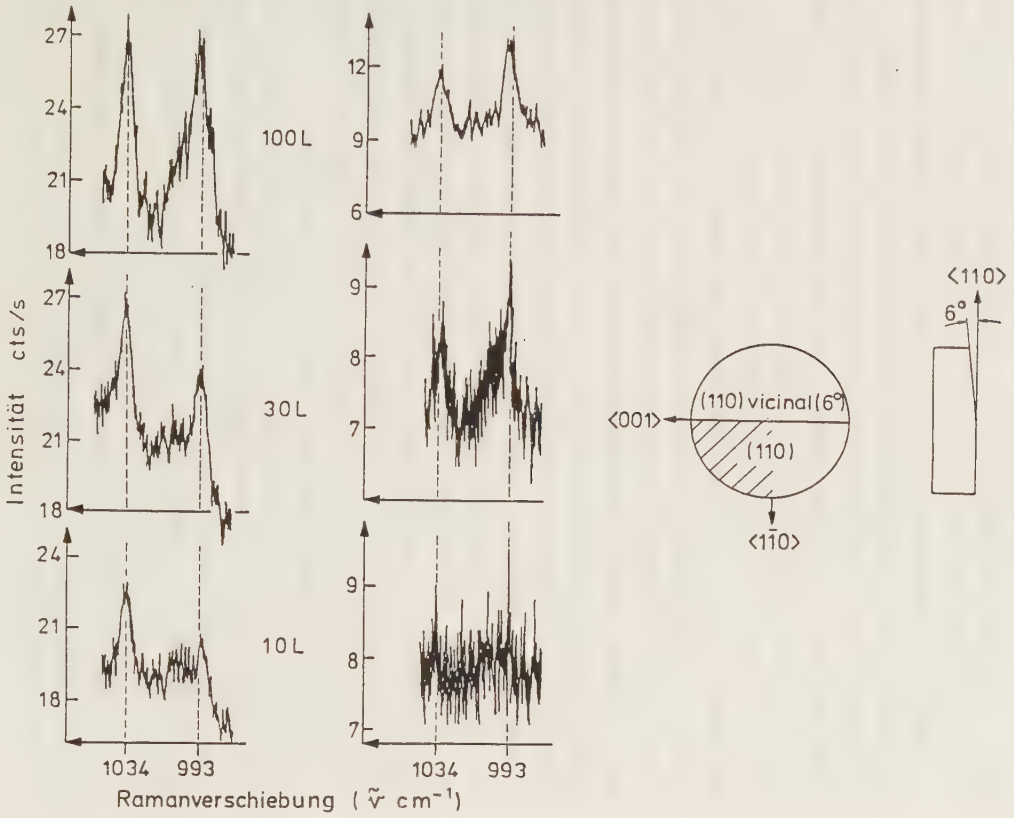
de, Te ist die Begasungstemperatur und Tm die Temperatur bei der zum Beispiel ein Ramanspektrum gemessen wurde.
Begasungen werden in Langmuir (1L = $1 \cdot 10^{-6}$ Torr sec) angegeben. Wenn nicht anders bezeichnet sind die Begasungswerte nicht für den Röhrenfaktor des Ionisationsmanometers korrigiert. Die Lage von Ramanlinien wird in Wellenzahlen (1/cm) angegeben. Dadurch ist ein direkter Vergleich zu IR Messungen möglich. Die Wellenzahlen sind nicht auf Vakuumwerte korrigiert. Die benutzte Auflösung beträgt bei allen Spektren 3 cm^{-1}.

Experimentelle Ergebnisse

Ramanspektren von Pyridin auf Silbereinkristallen

Wie bereits erwähnt zeigen Moleküle, die in direktem Kontakt mit bestimmten Oberflächenplätzen sind, eine besonders hohe SERS-Intensität. Dieser Effekt der ersten Lage wird für alle Moleküle, die auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen SERS zeigen gefunden / 17/. Ueba / 54/ berechnete für Pyridin auf einer glatten Metalloberfläche eine Ramanverstärkung von etwa 100 für die erste Adsorbatlage aus. Dieses Ergebnis schien durch Messungen von Udagawa et al. / 4 / bestätigt zu werden, der auf einer Ag(100) Fläche eine Verstärkung von 440 für die erste Lage Pyridin fand. Bemerkenswert an diesem Ergebnis ist, daß für Pyridin Bedeckunger bis zu einer Monolage die Frequenz 1006 cm^{-1} für die v1 gefunden wird, welche charakteristisch für an SERS-aktiven Plätzen chemisorbiertes Pyridin ist / 58/. Da für atomar glatte Flächen nur eine geringe Kopplung von Photonen an e-h Paaranregungen vorliegt, und so nach dem Adatom Modell keine Verstärkung zu erwarten wäre, wurde ein Experiment mit einem Silbereinkristall durchgeführt. Für eine Silber (110) Oberfläche und eine gestufte Vicinalfläche wurden die beiden Ringschwingungen v1 und v6 in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgenommen. Die experimentellen Details sind in / 59/ wiedergegeben. Für die glatte (110) Fläche wie für die Vicinalfläche wurde im wesentlichen nur die Frequenz 993 cm^{-1} von physisorbiertem Pyridin gefunden, wobei für die Vicinalfläche eine Schulter bei 1006 cm^{-1} vorhanden sein könnte.

Bild 10: Ramanspektren der Ringschwingungen v1 und v6 des Pyridins adsorbiert auf der Ag(110)-Fläche (rechts) und der Vicinalfläche (links) für 10,30 und 100L Pyridin.



Die Intensitäten der beiden Linien nehmen für beide Flächen linear mit der Bedeckung zu, und für die (110) Fläche ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verstärkung der ersten Lage Pyridin erkennbar. Dies wird auch durch Messungen von Campion / 60/ bestätigt, der für alle drei niedrig indizierten Silberoberflächen keine Verstärkung der ersten Lage fand. Für die Vicinalfläche wird eine Verstärkung von etwa 10 für die erste Lage gefunden. Dies läßt auf eine erhöhte Kopplung von Photonen an e-h Paaranregungen an Stufen und Halbkristallagen schließen, wie sie im Adatom Modell für Stellen atomarer Rauhigkeit gefordert wird. Bemerkenswert ist, daß auch auf der Vicinalfläche in der Hauptsache die Frequenz 993 cm^{-1} für v1 auftritt. Dies kann nur bedeuten, daß auf dieser gestuften Oberfläche derartige Oberflächendefekte, wie sie auf den kalt niedergeschlagenen Filmen vorliegen, nicht in dem Maße existieren. Im Gegensatz dazu findet Campion auf einer (540) Fläche nur die Frequenz 1006cm^{-1} für die v1, allerdings im Submonolagenbereich. Weiterhin soll auf dieser Fläche nach Campion keine Verstärkung vorliegen. Dies ist aber anzuzweifeln, da Campion in sienem Spektrum einzig die Linie bei 1006cm^{-1} und nicht die bei 1035cm^{-1} findet, wie sie von mir gefunden wurde und die für freies Pyridin etwa 70% der Intensität der v1 zeigen sollte. Leider gibt Campion nicht die Bedeckung an, die zu dem gezeigten Spektrum führte. Nach Komplettierung der Monolage sind die Frequenzen 993 und 1035cm^{-1} allerdings von Champion beobachtet worden. Die von mir durchgeführte Messung konnte aus Intensitätsgründen erst bei einer Monolage begonnen werden /61/. Sollte die v6 in Campions Messung noch im Untergrund verborgen sein, so muß man auch für die Linie bei 1006cm^{-1} eine Verstärkung annehmen. Daß überhaupt eine Schwingungsfrequenz von 1006cm^{-1} von Campion gefunden wird kann durch eine größere atomare Rauhigkeit des Kristalls erklärt werden.

Die Ergebnisse der Einkristallmessung lassen den Schluß zu, daß auf atomar und makroskopisch ebenen Silberoberflächen keine wesentliche Verstärkung, auch nicht für die erste Lage, vorliegt. Die Ergebnisse an der Vicinalfläche legen nahe, daß Modelle zur Erklärung von SERS, die ohne das Konzept der atomaren Rauhigkeiten auskommen, den experimentellen Befunden nicht gerecht werden.

Bedeckungsabhängigkeit und klassische Depolarisation des anregenden Feldes

Messungen der Bedeckungsabhängigkeit der v1 und v6 von Pyridin auf gesputterten, polykristallinen Silberoberflächen wurden von Eesley / 23/ mit einer Depolarisation durch induzierte Dipolmomente in den Pyridinmolekülen erklärt, die das anregende Feld ab einer bestimmten Bedeckung schwächen. Diese Idee wurde von Murray / 62/ aufgenommen. Es wird, nach einer Rechnung von Bagchi et al / 63/, wieder das lokale elektromagnetische Feld am Ort eines Moleküls betrachtet. Das lokale Feld wird hier durch die in benachbarten Molekülen, die zwar in einem regelmäßigen Gitter angeordnet, aber auf ihren Plätzen zueinander beliebig orientiert sind, induzierten Dipolmomente und ihren Bilddipolen im Metall bestimmt. Das lokale anregende Feld kann so bei höheren Bedeckungen niedriger sein als bei geringen (Submonolagen) Bedeckungen. Für den Fall von Inselfilmen nimmt die Autorin an, daß nur die senkrechte Komponente des Feldes, bezogen auf die Oberfläche, für die oberflächenverstärkte Ramanstreuung von Bedeutung ist. Dies begründet sie damit, daß die Inseln keine Kugeln, sondern Rotationsellipsoide sind, die in ihrer Dipolmode angeregt werden. Für die Bedeckungsabhängigkeit der C-N Streckschwingung auf diesen Inselfilmen wird eine $\Theta/(1+\Theta)^4$ Abhängigkeit durch die Depolarisation vorhergesagt, und durch Anpassen der Meßkurven gezeigt. Giergiel und Ushioda / 64/ wenden dieses Modell auf Ergebnisse von kalt niedergeschlagenen Filmen und Pyridin als Adsorbat an. Die Silberfilme werden auf Glimmerspaltflächen niedergeschlagen und zeigen (So wird aus der Sättigung des SERS-Signales gegenüber den Werten von Pockrand / 58/ geschlossen) eine geringere Konzentration von SERS-aktiven Plätzen. Ushioda nimmt an, daß für niedrige Bedeckungen (<0,1 L) die Pyridinmoleküle nur Chemisorptionsplätze besetzen, die etwa 2% der Oberfläche ausmachen, und sich dort gegenseitig noch nicht beeinflussen. Für höhere Bedekkungen Θ, nach der Sättigung des SERS-Signales chemisorbierten Pyridins, leitet Ushioda mit dem gleichen Formalismus wie Murray eine $1/\Theta^4$ Abhängigkeit des Ramansignales durch Depolarisationseffekte ab. Ungeachtet der Tatsache, daß der von Murray angegebene Zusammenhang der rechnerisch richtige wäre, ist dieses Modell

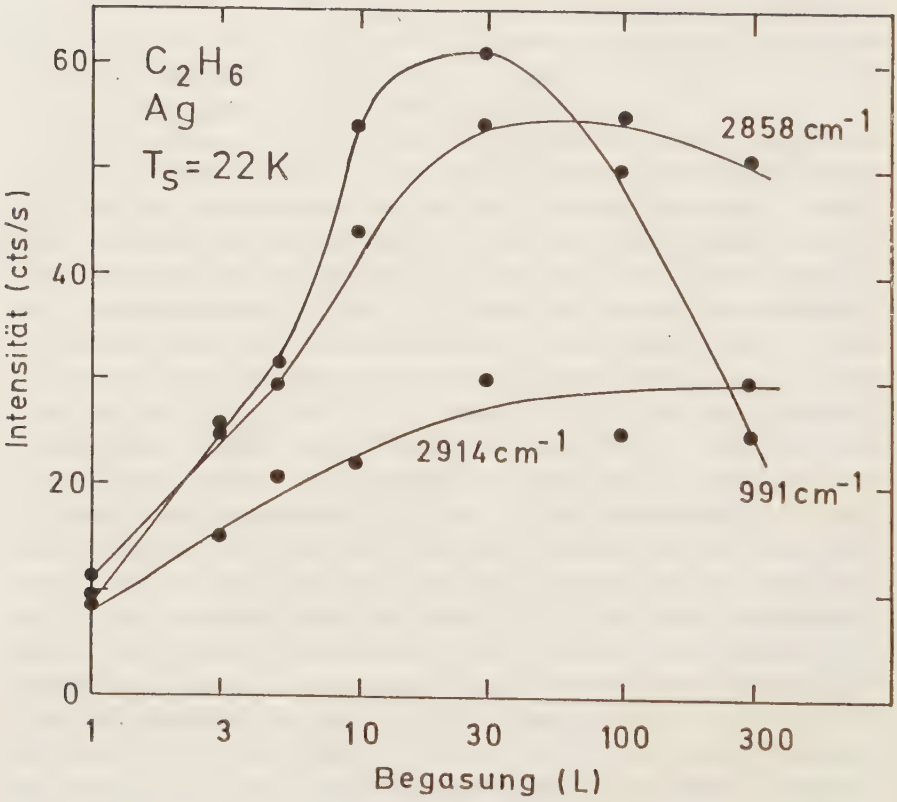


Bild 11: Bedeckungsabhängigkeit des Ramansignales für Äthan auf einem bei 22K niedergeschlagenen und begasten Silberfilm für die C-H und eine C-C Mode.

auch von anderen experimentellen Daten her anzuzweifeln. Schon in den Ergebnissen von Pockrand erkennt man, daß für die v1 und v6 von Pyridin (beide Schwingungen sind totalsymmetrische A1-Moden) sich nicht der gleiche Intensitätsverlauf mit der Bedeckung ergibt. Es ist aber nicht ohne weiteres einzusehen, warum für zwei Schwingungen des gleichen Typs die anregenden Felder unterschiedlich sein sollen. Noch drastischer ist der Effekt für Äthan ad-

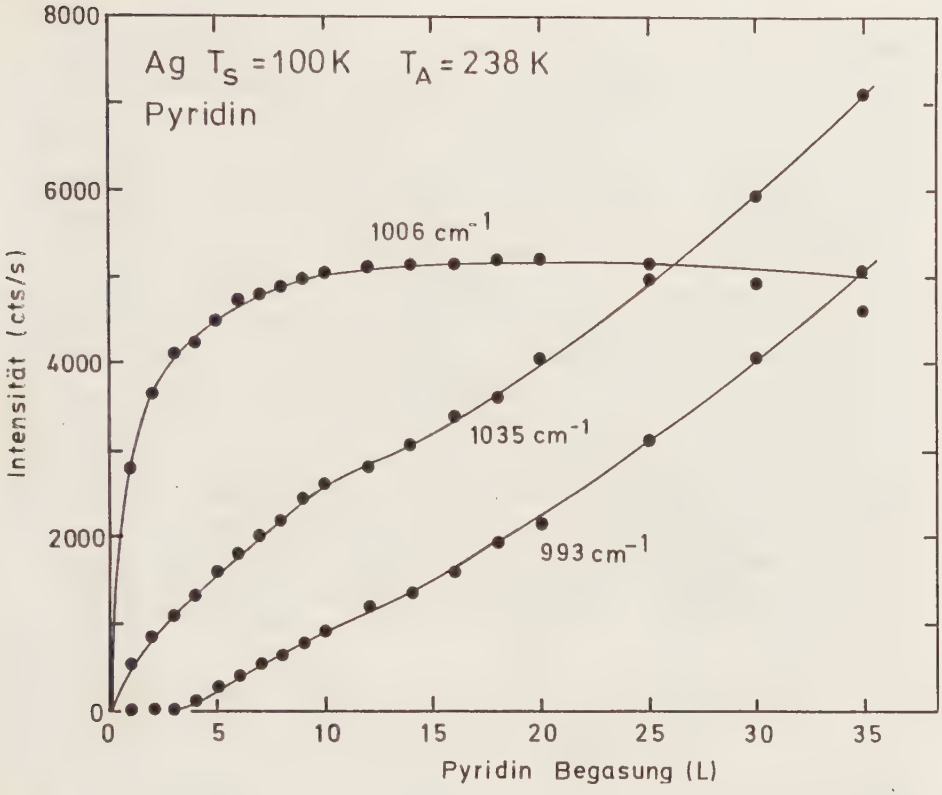


Bild 12: Bedeckungsabhängigkeit des Ramansignales für Pyridin auf einem bei 100K niedergeschlagenen, auf 238K angewärmten und bei 100K begasten Silberfilm für die v6 und die beiden zur v1 gehörenden Frequenzen des chemisorbierten und physisorbierten Pyridins. (v1: 993cm^{-1} für physisorbiertes Pyridin und 1006cm^{-1} für chemisorbiertes Pyridin; v6: 1035cm^{-1} für beide Spezies.

sorbiert auf bei 24 und 11K niedergeschlagenen Silberfilmen. Die C-C Streckschwingung zeigt ein gänzlich anderes Verhalten als alle anderen Moden. Ein weiterer Punkt ergibt sich aus der Bedeckungsabhängigkeit von Pyridin auf einem kalt niedergeschlagenen und danach, vor der Begasung, aufgewärmten und wieder abgekühlten Silberfilm. Dieser Film sollte, da durch das Aufwärmen die Reflektivität zugenommen und so auch die optischen Konstanten eher den Wert von Bulksilber angenommen haben / 30/ / 65/, nach einem klassischen, elektromagnetischen Verstärkungsmodell mehr

zur Verstärkung beitragen Da auch das Rayleighstreulicht und sein Depolarisationsgrad für diesen Film zugenommen haben, würde die dadurch dokumentierte Zunahme der supraatomaren Rauhigkeiten das Ankoppeln von Licht an kollektive Resonanzen, wie von Moskovits für kalt niedergeschlagene Filme gefordert, ermöglichen. Auch würde für einen derartigen Film die Hypothese von Murray eher anwendbar sein. Das Ergebnis zeigt für diesen Film, wie auf den kalt niedergeschlagenen, eine deutlich verschiedene Abhängigkeit der Ramanintensitäten für die v1 des Pyridin gegenüber der Begasung als die v6. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß ein einfaches Depolarisationsmodell, das einzig von der Betrachtung der elektromagnetischen lokalen Felder an einer Metalloberfläche ausgeht, nicht die Bedeckunsabhängigkeit der Ramanintensitäten für SERS erklären kann. In diesen Effekten spiegeln sich weit kompliziertere Mechanismen wieder, die mit den elektronischen Zuständen an der Oberfläche und ihrer Wechselwirkung mit durch die Adsorption wieder geänderten elektronischen Eigenschaften der Moleküle zu tun haben.

Sauerstoff

Im Anschluß an die Diplomarbeit wurden noch einige Messungen am System Silber-Sauerstoff durchgeführt, die im wesentlichen in einer Veröffentlichung zusammengefaßt sind / 66/. Parallel zu den von mir durchgeführten Ramanuntersuchungen wurden von Eickmans am gleichen System (kalt niedergeschlagene Silberfilme und Sauerstoff) Photoemissionsmessungen und Thermodesorptionsspektroskopie durchgeführt / 67/,/ 68/./ 69/,/ 32/. Durch diese Messungen sollten die mit SERS gefundenen Interpretationen gestützt werden. Die SERS-Ergebnisse wurden so interpretiert, daß im wesentlichen drei verschiedene Sauerstoff-Spezies auf den kalt niedergeschlagenen Silberfilmen gefunden wurden. Aus der Lage der Schwingungsfrequenzen wurden zwei davon molekularem chemisorbiertem Sauerstoff zugeschrieben, eine Peroxo- und eine Superoxospezies. Daneben lag noch eine Spezies vor, die atomarem Sauerstoff zugeordnet wurde. Beim Aufwärmen des mit Sauerstoff begasten SERS-aktiven Silberfilmes wandelt durch Dissoziation sich der molekulare Sauerstoff in atomaren um. Dies wurde auch von Backx et al. / 70/ mit EELS für den Peroxosauerstoff auf Ag(110) beobachtet. Bei Tempe-

raturen um 120 K konnte kein physisorbierter molekularer Sauerstoff gefunden werden / 70/,/ 71/,/ 72/. Erst bei tieferen Temperaturen um 30 K ist physisorbierter Sauerstoff nachweisbar / 68/. XPS-Messungen von Campbell ergeben an Einkristallen für die Ag (110)-Fläche in Übereinstimmung mit Backx das Vorliegen von atomarem und chemisorbiertem Peroxosauerstoff / 71/. Für die (111)-Fläche findet er wieder atomaren Sauerstoff, und zusätzlich dazu eine als superoxidisch klassifizierte Spezies. Dies ist insofern sehr interessant, da bisher nur der peroxidische Sauerstoff durch EELS-Messungen von Backx und XPS Untersuchungen z.B. von Campbell als gesichert galt. Die Messungen von Campbell zeigen für die (111)-Fläche eine superoxidische Spezies / 73/, deren Bindung an die Silberoberfläche durch ein Sauerstoffatom geleistet wird. Dies folgt aus der Verbreiterung der O1s Photoemissionslinie, die auf zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen des O1s Orbitals im Molekül hinweist. Das ist der erste Hinweis für die Richtigkeit der aufgrund der Erniedrigung der Schwingungsfrequenz durch die Ladung auf dem Sauerstoffmolekül gefundene Zuordnung der beiden SERS-Linien des chemisorbierten Sauerstoffes einmal zu der Peroxospezies mit einer Frequenz von 697 Wellenzahlen, die auf eher (110)-artigen Flächen vorliegt, und die superoxidische Spezie mit der Frequenz um 1053 Wellenzahlen, die auf (111)-artigen Flächen sitzt. Für beide Arten des chemisorbierten molekularen Sauerstoffes wurde mit XPS beim Aufwärmen der Proben / 71/,/ 73/ eine Umwandlung in atomaren Sauerstoff gefunden.

Um der Frage nachzugehen, ob auch der physisorbierte Sauerstoff im SER-Spektrum nachweisbar ist (die Schwingungsfrequenz sollte ähnlich der des festen Sauerstoffes ($1552 cm^{-1}$ / 74/) liegen) wurden Experimente bei Temperaturen unter 120 K durchgeführt. Die Ergebnisse für Temperaturen bis zu 30 K sind bereits in / 69/ veröffentlicht und sollen deshalb hier nur kurz wiedergegeben werden.

Als Test für die Wirksamkeit elektromagnetischer Verstärkungsmodelle für kalt niedergeschlagene Silberfilme sollten bei hinreichend tiefen Temperaturen die Ramanspektren von CO, N_2 und O_2 aufgenommen werden. Alle drei Gase haben etwa den gleichen Ramanstreuquerschnitt / 25/, und sollten, falls SERS in der Hauptsache durch einen elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus zu erklären wäre, auch etwa gleich intensive SER-Spektren liefern. Aus

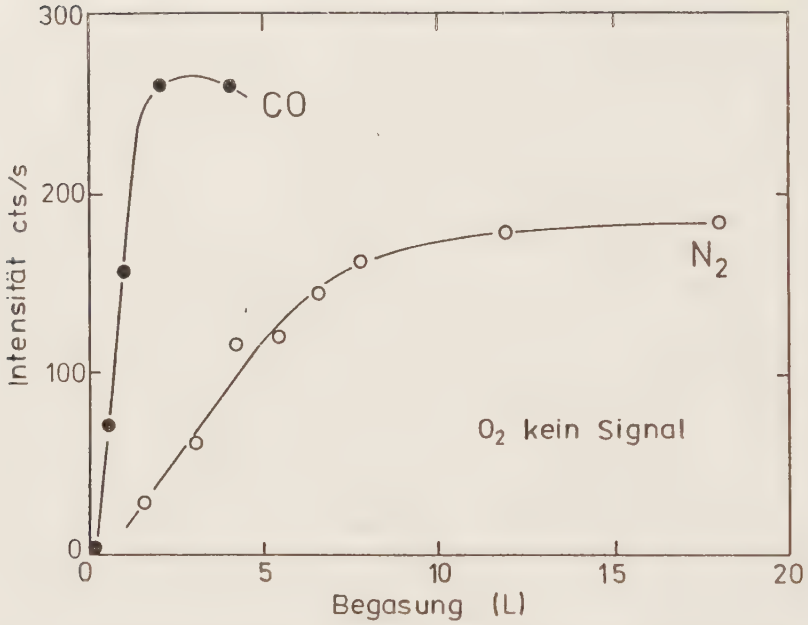


Bild 13:Peakintensitäten der Ramanlinien für CO und N_2 auf einem bei 33K für CO und 29K für N_2 niedergeschlagenen Silberfilm. Für O_2 wurde im Bereich von 1400-1500cm^{-1} kein Signal gefunden.

dem Vergleich der Shape-Resonanzen für die drei Gase / 75/ findet man für CO und Stickstoff Anregungen bei etwa 1 eV oberhalb E_{vac} und für Sauerstoff eine Resonanz bei etwa 5eV für Submonolagenbedeckungen auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen. Für CO und Sauerstoff (bei Stickstoff könnte die Temperatur nicht ausgereicht haben oder es könnte zur elektronenstoßstimulierten Desorption gekommen sein) wird im Energieverlustspektrum an diesen Filmen eine adsorbatinduzierte breite Struktur bei ungefähr 3eV oberhalb der Fermienergie für CO und 3,5eV für Sauerstoff gefunden, die von Schmeißer et al. / 50/ einer Charge-Transfer Anregung aus Silberzuständen in das Affinitätsniveau der Moleküle zugeordnet wird. Diese Charge-Transfer Anregung ist die gleiche, wie sie zur Beschreibung des resonanten Anteils des SERS-Effektes im Adatom Modell verwendet wird. Bei etwa 2,4eV Energie der Laserphotonen (514,5 nm) sollte das Affinitätsniveau des CO bei einer Halbwertsbreite von 2eV noch erreichbar sein, wohingegen das des Sauerstoffes außerhalb des mit den Laserphotonen zugänglichen Energiebereiches liegt, so daß das SERS-Signal des Sauer-

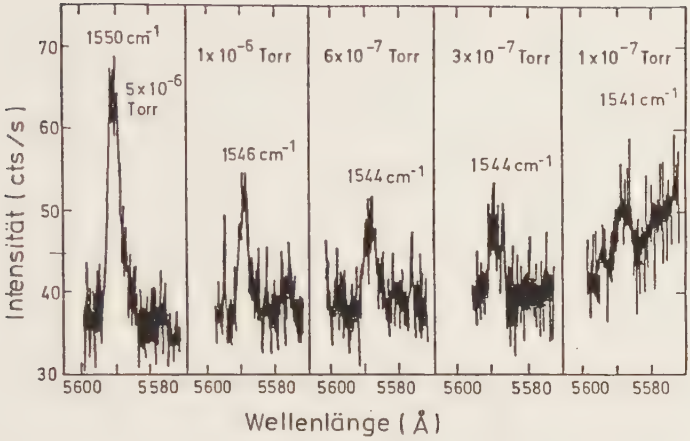
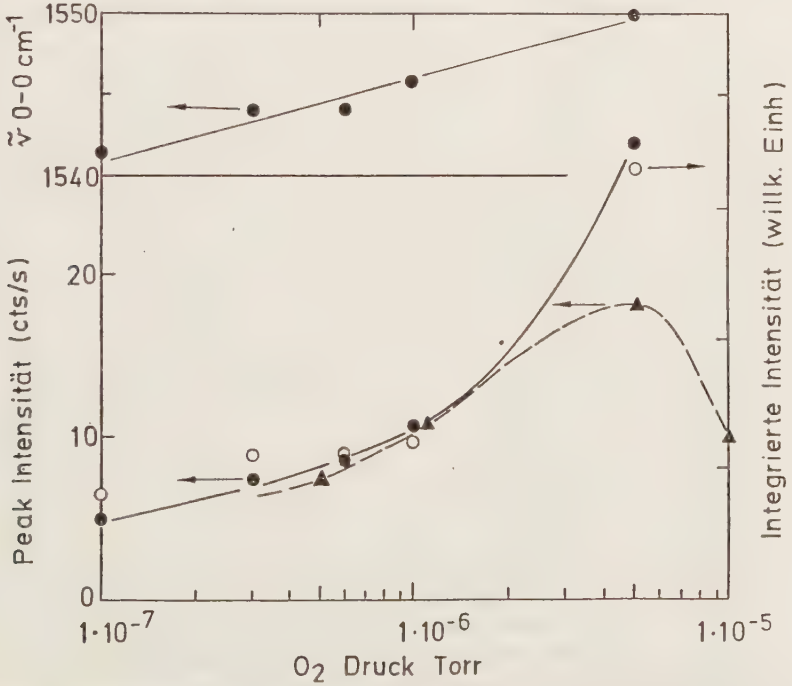


Bild 14a: Ramanspektren eines Silberfilmes (Ts=33K), der bei 33K mit verschiedenen statischen O^2-Drucken begast wurde.



14b: Linienposition und Peakintensität (●) und integrierte Intensität (o) der Spektren in 14a und Peakintensität der Ramanlinien bei Tm=55K (▲)

stoffes geringer sein sollte als das des CO. Für CO und Stickstoff wurden verstärkte Ramansignale gefunden und die Bedeckungsabhängigkeit aufgenommen. Molekularer Sauerstoff lieferte kein Ramansignal, weder das des chemisorbierten noch das des physisorbierten Sauerstoffes. Einzig die breite Struktur des atomaren Sauerstoffes erschien im Ramanspektrum. Durch Thermodesorptionsmessungen konnte die Anwesenheit des molekularen Sauerstoffes auf der Oberfläche der Silberfilme nachgewiesen werden. Lediglich die ersten 3L der Begasung ließen sich nicht durch Desorption nachweisen / 69/. Da für diese Begasung auch die Sättigung der Struktur für den atomaren Sauerstoff im Ramanspektrum auftritt, ist es wahrscheinlich, daß die ersten 3L Sauerstoff an der Oberfläche des SERS-aktiven Filmes dissoziieren. Für ausgeheilte Silberfilme (770 K) oder bei Raumtemperatur niedergeschlagenen lassen sich auch die niedrigen Begasungen bis 3L wieder desorbieren, und im Ramanspektrum wird der atomare Sauerstoff auch nicht nachgewiesen. Eine Dissoziation findet auf den ausgeheilten Silberoberflächen demnach nicht in der Art statt, wie auf den kalt niedergeschlagenen Silberfilmen. Für statische Begasungen (das heißt während der Ramanmessung wurde ein fester Sauerstoffpartialdruck eingestellt) erhält man ab $1 \cdot 10^{-7}$ Torr sehr schwache Signale der O_{α}-Steckschwingung. Vergleicht man nun das Sauerstoff Ramansignal eines bei 32 K niedergeschlagenen Silberfilmes mit dem eines bei 280 K präparierten und sofort abgekühlten Silberfilmes während der statischen Begasung, so findet man für den 280 K Film ein wesentlich intensiveres Ramansignal für die O_{β} Streckschwingung des physisorbierten Saerstoffes. Auf dem 280K Film ist außerdem kein Signal des atomaren Sauerstoffes zu finden. Weiterhin ergab sich, daß für viele Adsorbate, wie Äthylen, Äthan, CO, Pyridin u.s.w. die SERS-Intensitäten praktisch vollständig gelöscht werden, wenn bei 30 K präparierte und begaste Silberfilme nachträglich mit Sauerstoff begast werden. Für Äthylen konnte stellvertretend mit Thermodesorptionsspektroskopie gezeigt werden, daß die zusätzliche Sauerstoffbegasung das Äthylen nicht von der Oberfläche verdrängt, sondern im Gegenteil die Desorptionstemperatur zu höheren Werten hin verschob, was auf eine festere Bindung des Ethylens in Anwesenheit des Sauerstoffes hinweist. Die desorbierte Äthylenmenge war für den mit Sauerstoff nachbegasten Film die gleiche,

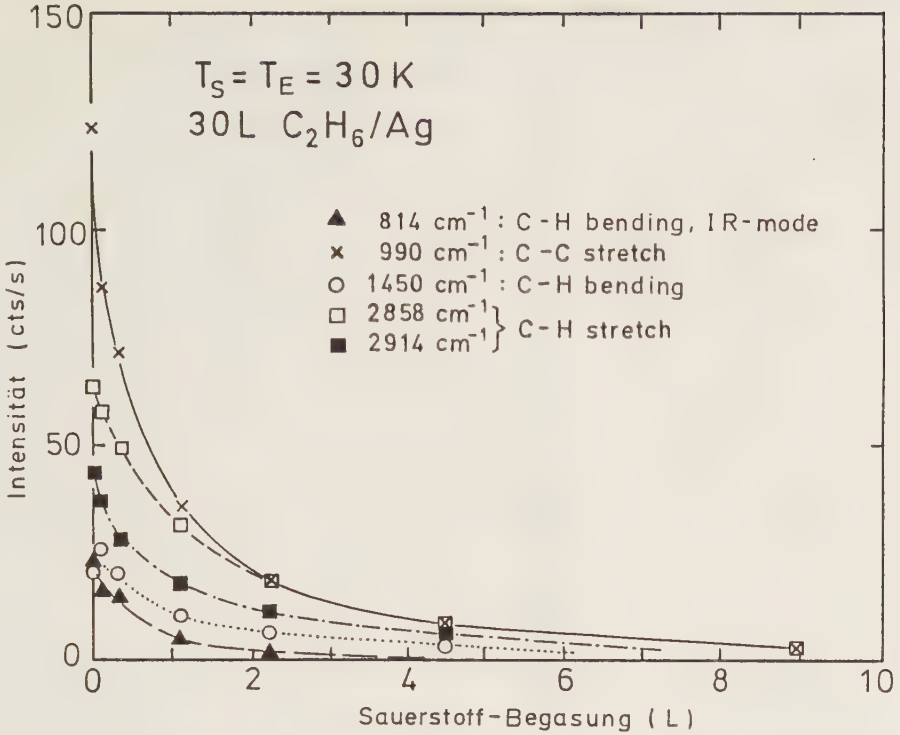


Bild 15: Abnahme des SERS-Signales des Äthan für die einzelnen Moden bei einer Nachbegasung mit Sauerstoff.

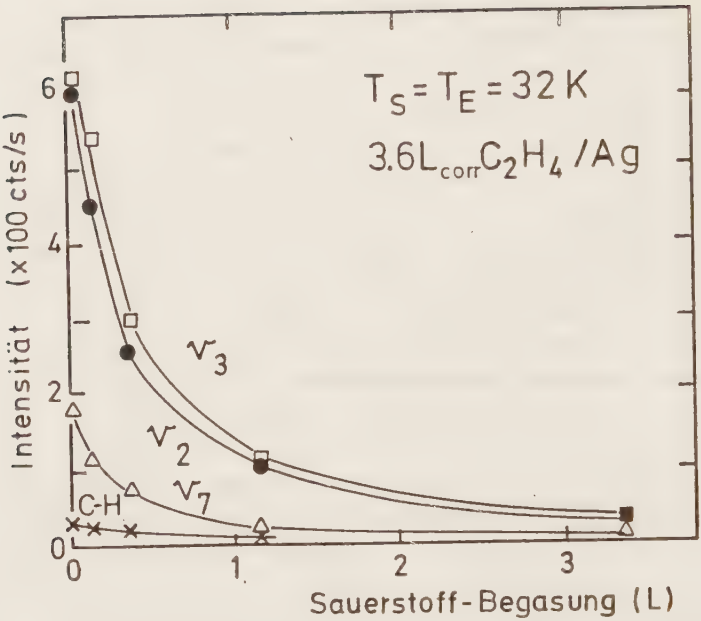
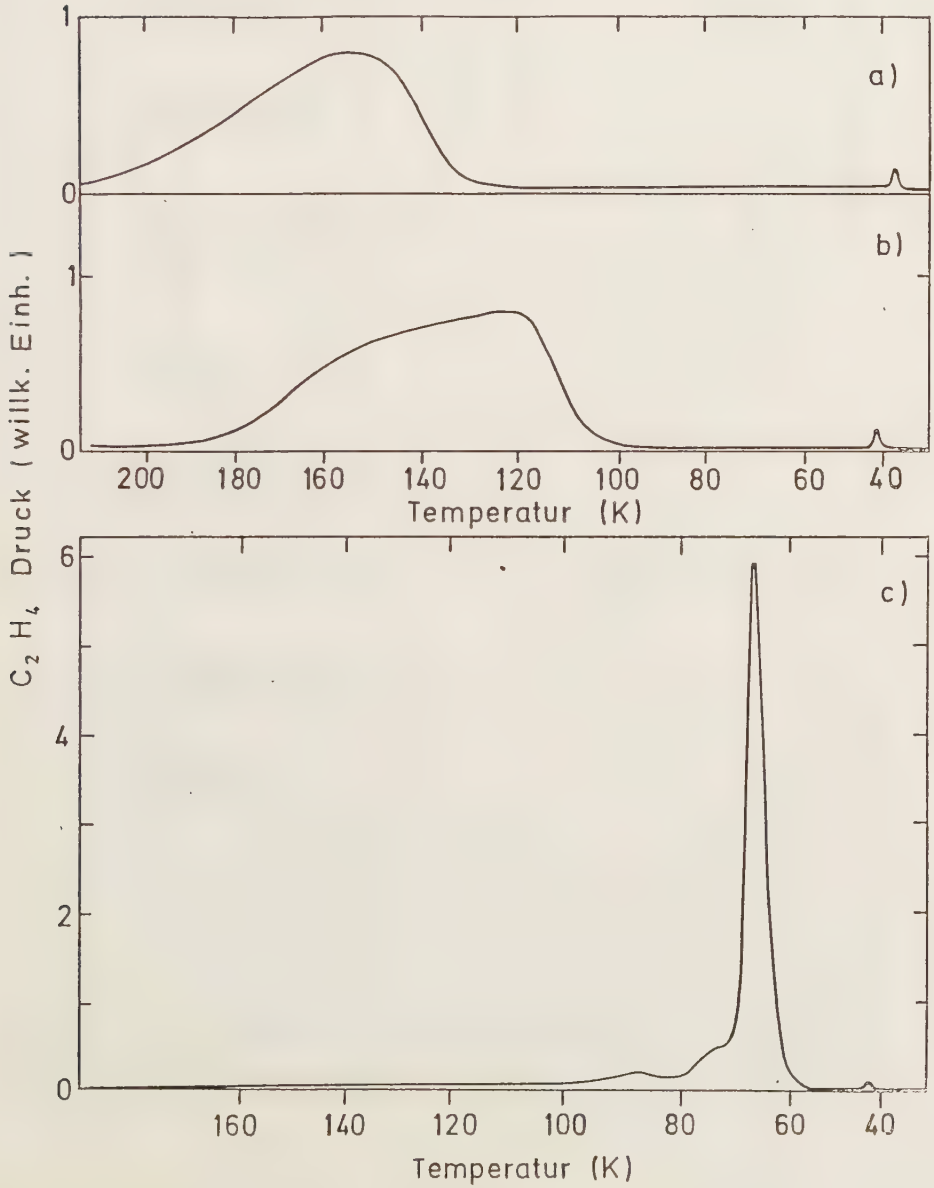


Bild 16: Abnahme des SERS-Signales eines bei 30K niedergeschlagenen und mit 10L Äthylen begasten Silberfilmes.

wie für einen identischen Film, der nur mit der gleichen Menge Äthylen begast wurde. Dies zeigt, daß auch eine Reaktion mit dem Sauerstoff an der SERS-aktiven Oberfläche nicht stattgefunden hat. Bei einer Nachbegasung mit Sauerstoff ist im Ramanspektrum dann nur noch die Bande des atomaren Sauerstoffes auffindbar. Es ist dabei auffällig, daß zum Löschen der SERS-Signale nur einige wenige Langmuir Saurstoff benötigt werden. Chemisorbierter molekularer Sauerstoff löscht für einen bei 140 K präparierten Silberfilm nicht das Ramansignal von Pyridin, dagegen zeigt Bild 18, daß auf einem bei 100 K niedergeschlagenen und begasten Film eine deutliche Abnahme der v1 mit zunehmender Sauerstoffbedeckung gefunden wird, aber nicht in dem Maße, wie es von Ertürk für Pyridin auf kalt niedergeschlagenen Kupferfilmen / 76/ fand, und wie es für tiefere Temperaturen auch auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen der Fall ist. Dieses Löschen (Quenchen) des SERS-Signa-

Bild 17: Thermodesorptionsspektren für a) für einen bei 30K niedergeschlagenen und mit 10L Äthylen und 10L O_2 begasten Silberfilm. b) einen bei 30K niedergeschlagenen und mit 10L Äthylen begasten Silberfilm. c) für einen bei Raumtemperatur niedergeschlagenen und bei 30K mit 10L Äthylen begasten Silberfilm.



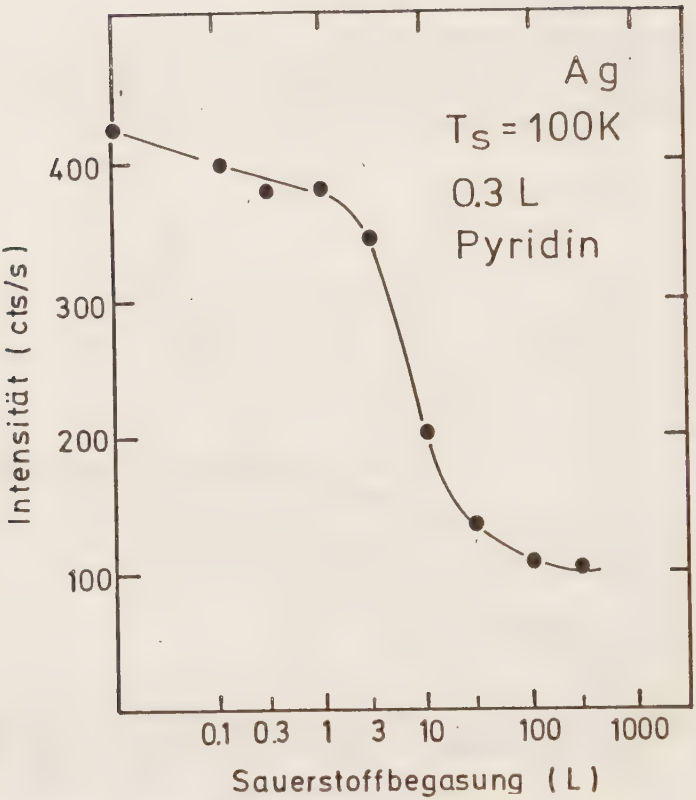


Bild 18: Abnahme des SERS-Signales der v1 bei 1006cm^{-1} eines bei 100K niedergeschlagenen und mit 0,3L Pyridin begasten Silberfilmes der sukzessive mit O_2 bei 100K nachbegast wird.

les für unter ≈100K präparierte Silberfilme erklärt auch das Ausbleiben eines SERS-Signales für physisorbierten Sauerstoff auf kalt niedergeschlagenen Filmen und die Tatsache, daß bei höheren Temperaturen präparierte Filme ein Sauerstoffsignal liefern. Durch Dissoziation der ersten angebotenen Langmuir Sauerstoff in atomaren löscht dieser das SERS-Signal der nachfolgenden nicht mehr dissoziierenden Moleküle. Die Dissoziation des Sauerstoffes muß an genau den gleichen atomaren Plätzen erfolgen, an denen die Moleküle sich befinden, deren Ramanstreulicht ohne den atomaren Sauerstoff an gerade diesen Plätzen verstärkt wird. Aus der Thermodesorption von Xe / 91/ ist weiterhin für die kalt niedergeschlagenen Filme bekannt, daß ihre Oberfläche um mindestens einen Faktor 20 größer ist als die eines ausgeheilten Filmes. Das

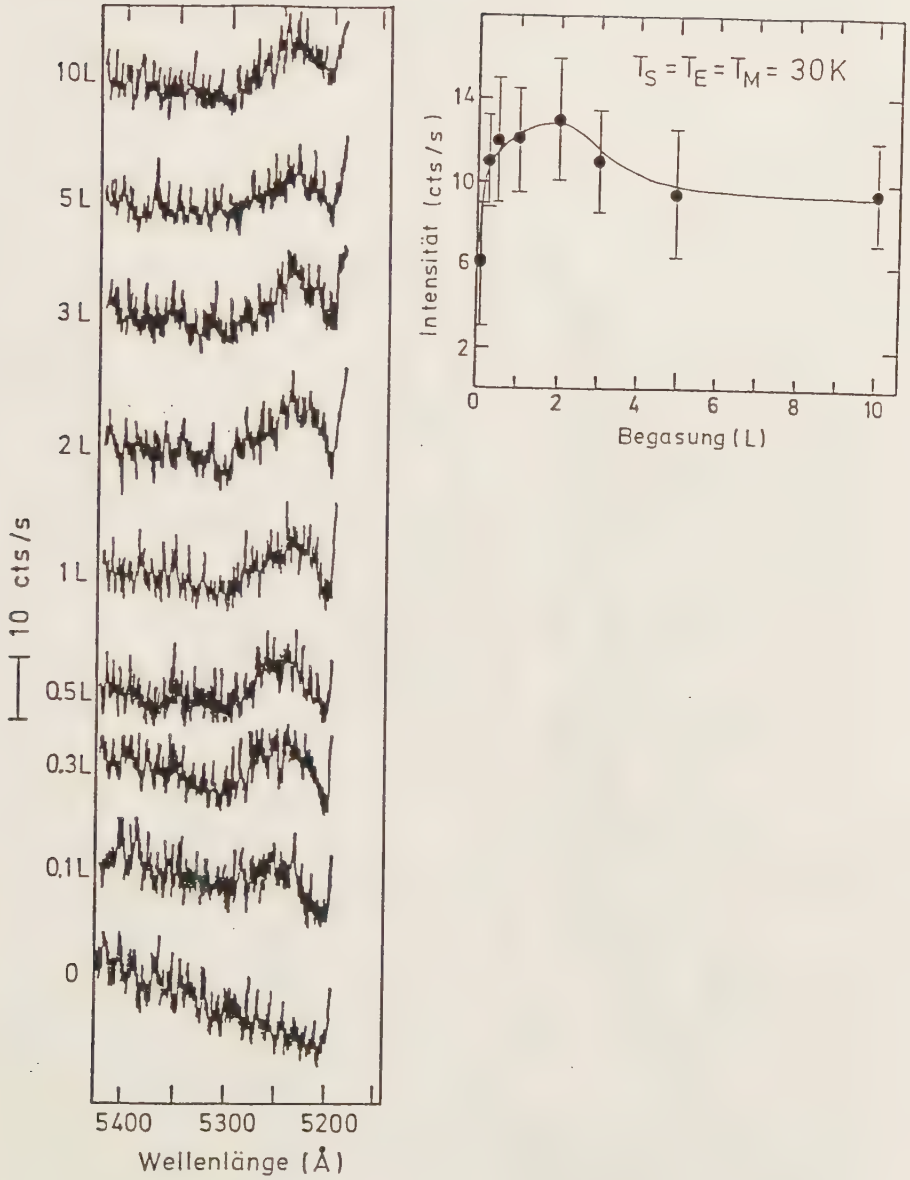


Bild 19: Ramanspektren und Begasungsabhängigkeit des Ramansignales des atomaren Sauerstoffes für einen bei 30K präparierten und begasten Silberfilm.

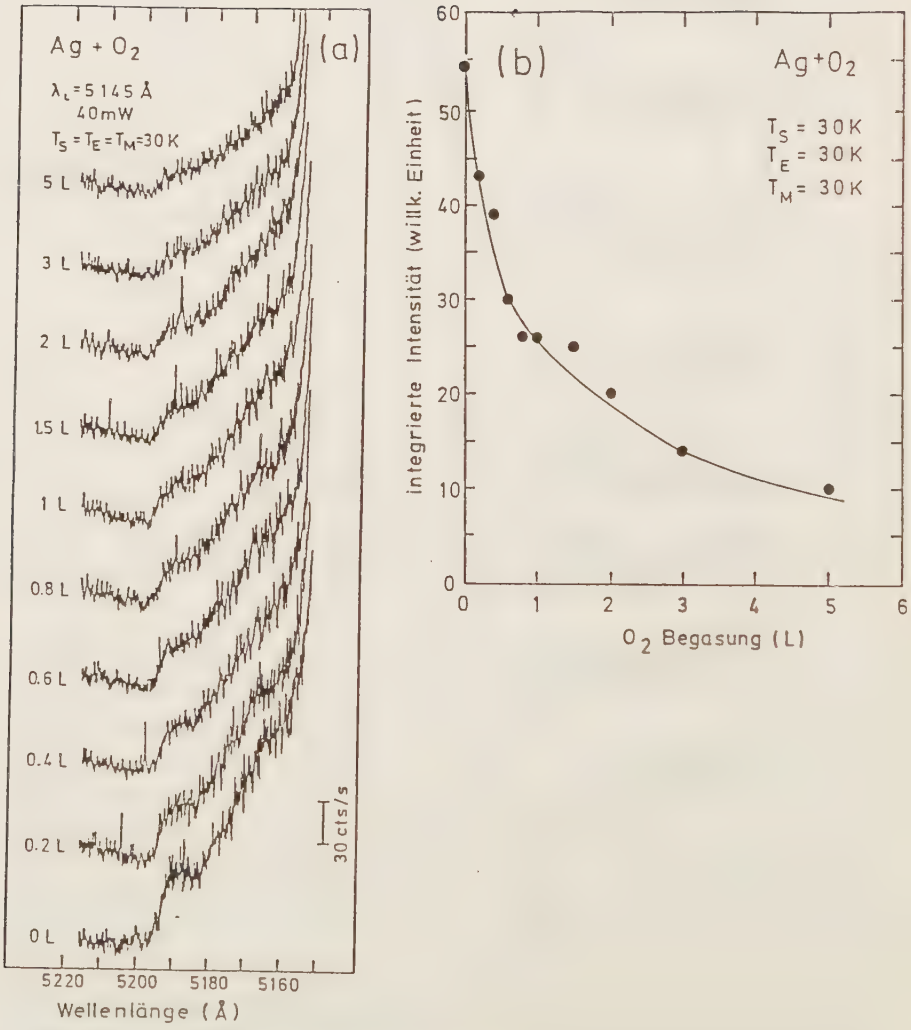
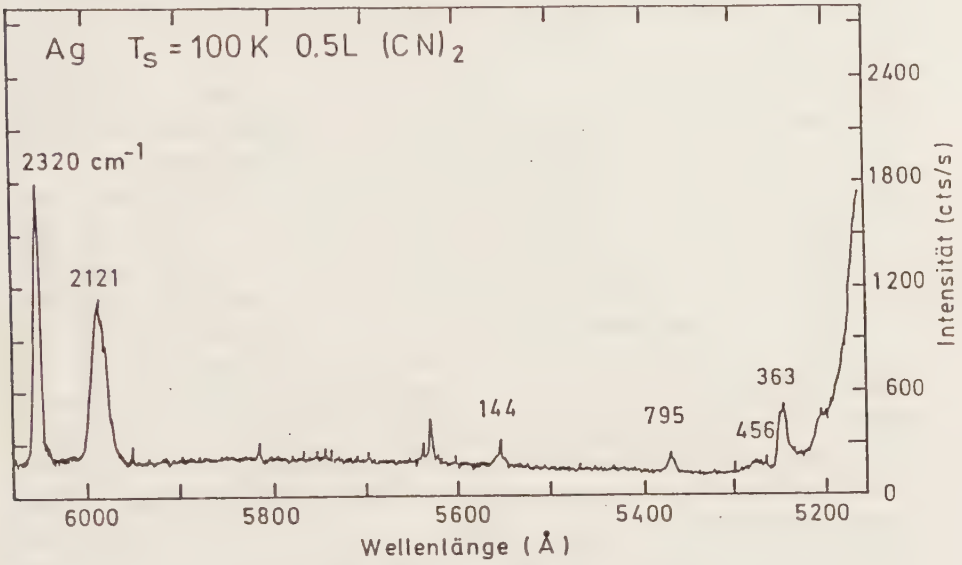
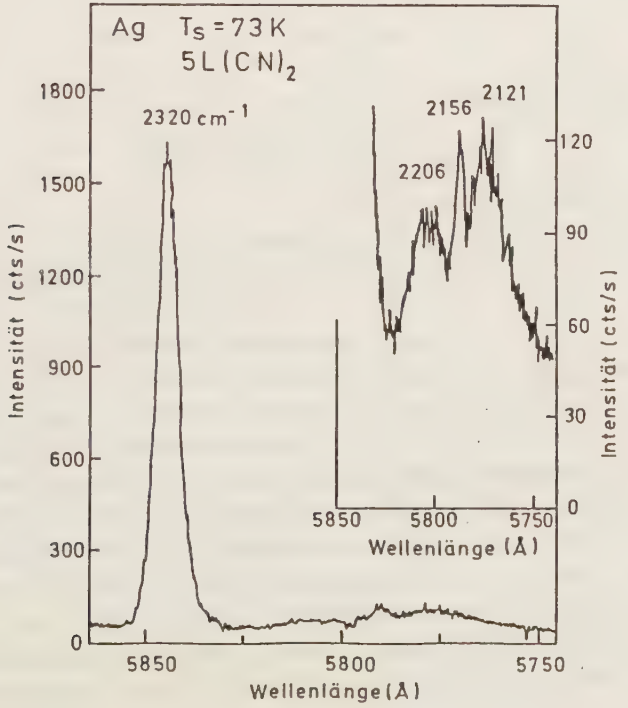


Bild 20: Abnahme der Ramanintensität der Phononenlinien eines bei 30K niedergeschlagenen Silberfilmes mit zunehmender O_2-Begasung (a), und Begasungsabhängigkeit der integrierten Intensität (b).

Bild 21a: Übersichtsspektrum von 0,5L Dicyan auf einem bei 100K niedergeschlagenen Silberfilm.
Bild 21b: Ramanspektrum eines bei 73K mit 5L Dicyan begasten Silberfilmes im Bereich der C-N-Moden (Ts=73K).





bedeutet, daß der atomare Sauerstoff selbst bei einem Haftkoeffizienten von eins nur einen Teil der Oberfläche bedeckt, wenn das SERS-Signal eines Adsorbates soweit gelöscht ist, daß es aus der Statistik des Untergrundes nicht mehr erkennbar ist. Eine Möglichkeit der Erklärung ist, daß aus den quasiatomaren 5s Defektzuständen der Silberatome an Stellen atomarer Rauhigkeit diese 5s Elektronen durch den dort entstandenen atomaren Sauerstoff in Sauerstofforbitalen gebunden werden, und nicht mehr für den Charge-Transfer Prozeß oder überhaupt zur Anregung von e-h Paaren zur Verfügung stehen. Dies wird dadurch erhärtet, daß der atomare Sauerstoff auch an unbegasten SERS-aktiven Silberfilmen im Ramanspektrum Veränderungen hervorruft. Durch Begasung mit einigen Langmuir erniedrigt sich der inelastische Untergrund und die defektinduzierten Phononenlinien (DIRS) gehen ebenfalls verloren. Dabei wird keine Änderung der Reflektivität während der Sauerstoffbegasung für die ersten Langmuir gemessen, was eine starke Veränderung der optischen Konstanten des Silberfilmes durch den atomaren Sauerstoff nicht sehr wahrscheinlich erscheinen läßt. Um die Hypothese zu überprüfen, ob das Quenchen dadurch bewirkt wird, daß Elektronen aus quasiatomaren 5s Defektzuständen durch den atomaren Sauerstoff abgezogen werden, wurde ein Adsorbat gesucht, bei dem ein resonanter SERS-Prozeß durch die Anregung aus einem besetzten Molekülorbital, welches etwa im Bereich der Laserphotonenenergie unterhalb der Fermienergie liegt, in unbesetzte Silberdefektzustände oberhalb E_F erfolgt. Dies ist für CN^- auf Ag-Elektroden von Billmann / 77/ gezeigt worden. Als Adsorbat für die kalt niedergeschlagenen Silberfilme wurde Dicyan gewählt, das durch Pyrolyse aus AgCN bei 380°C gewonnen wurde / 78/. Die Reinheit des Dicyan konnte nicht überprüft werden. Im Massenspektrum konnte es jedoch als Hauptbestandteil nachgewiesen werden. Bild 21a zeigt ein Übersichtsspektrum von 0,5L Dicyan auf einem bei 100K niedergeschlagenem Silberfilm. Im SERS-Spektrum zeigen sich im Bereich der CN-Streckschwingung vier Linien. Die Frequenz bei 2320cm^{-1} ist der CN-Schwingung des Dicyan zuzuordnen, die drei anderen Linien befinden sich in dem Frequenzbereich, in dem auch die CN^- Schwingungen für verschiedene $Ag-(CN)_x$ Komplexe liegen / 11/,/ 44/,/ 79/. In Bild 22 ist die Abnahme der Ramanintensitäten mit zunehmender Sauerstoffbedeckung aufgetragen. Die Dicyan-Schwingung zeigt dabei eine deutlich stärkere Intensitätsabnahme als die CN^- Moden, was die obengenannte Hypo-

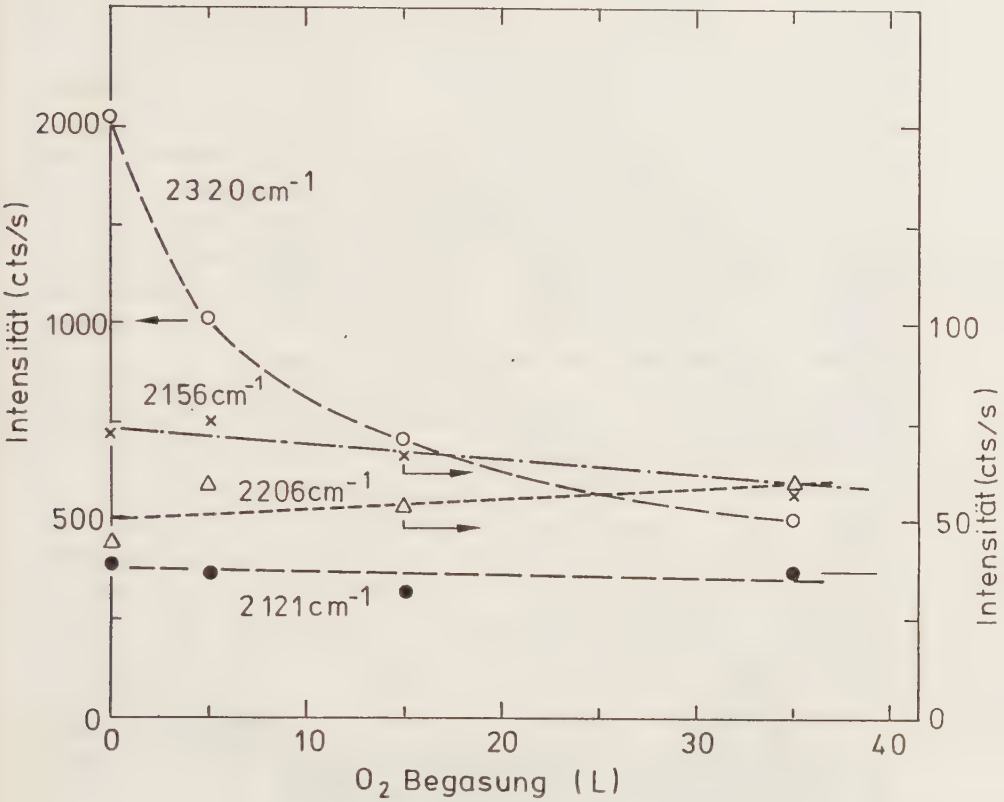


Bild 22: Änderung der Linienintensitäten mit zunehmender Sauerstoffbegasung für die Probe aus Bild 21b. Man beachte die unterschiedlichen Intensitätsskalen.

these über die Ag5s-Defektzustände plausibel erscheinen läßt. Eickmans fand für Sauerstoff auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen zwischen E_F Zustände, die 2p-ähnlichen Sauerstofforbitalen zugeordnet werden können. Die Besetzung dieser Orbitale kann durch Elektronen aus den quasiatomaren 5s-Defektzuständen geschehen, die dann für den ersten Schritt des SERS-Prozesses, die e-h-Paaranregung an den Defekten mit ihrer vermutlich erhöhten Zustandsdichte bei der Fermienergie, nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese 2p-Orbitale, die nach den Photoemissionsmessungen etwa 2-3eV unterhalb von E_F liegen, tragen dann auch zum SERS-Signal des atomaren Sauerstoffes bei, da dann, genau wie beim

CN^-, die Anregung im resonanten SERS-Prozeß mittels eines "heißen Loches" in Zustände knapp oberhalb von E_F erfolgt.
Eine Zersetzung des Dicyan unter Einfluß der Laserstrahlung, wie es bei den Proben, die bei 100K präpariert wurden, beobachtet wurde, in CN^- ist Auszuschließen, da sich über einen Zeitraum von 15min die Spektren im Bereich der CN-Moden unter Laserbestrahlung die Linienintensitäten vor der Sauerstoffbegasung nicht änderten, so daß die Abnahme der Intensität bei Sauerstoffdosierung für die Dicyan-Mode dem atomaren Sauerstoff zugeschrieben werden muß. Ein gewisser Unsicherheitsfaktor ist die unbekannte Reinheit des verwendeten Dicyan. Aus Sicherheitsgründen mußte aber ein Experiment mit gasförmigem Dicyan und HCN unterbleiben.
Daß der Sauerstoff sich auf den kristallin stark gestörten und porösen Silberfilmen anders verhält, als dies von Silbereinkristallen her bekannt ist / 71/,/ 72/, zeigt auch das Temperaturverhalten des Sauerstoffes, wie es für SERS-aktive Filme gemessen wurde. Es wurde bei 140K ein Silberfilm niedergeschlagen und bei 135K mit Sauerstoff begast und anschließend auf 70K abgekühlt. Das SERS-Spektrum zeigt die beiden Linien für den Peroxo- und Superoxo-Sauerstoff und daneben noch die für den atomaren Sauerstoff charakteristische Struktur. Eine nachträgliche Begasung von nur 2L Sauerstoff bei 70K löscht die beiden Linien des chemisorbierten Saerstoffes soweit aus, daß sie in der Statistik des Untergrundes nicht mehr erkennbar sind. Dieses Verhalten scheint sowohl von der Präparationstemperatur der Silberschicht, also ihrer Topologie, abzuhängen, als auch von der Begasungstemperatur. Ein bei 30K niedergeschlagener und auf 130K angewärmter Film, der anschließend bei 30K mit Sauerstoff begast wurde, zeigt nur die Bande des atomaren Sauerstoffes. Dies bedeutet, daß unterhalb von 80K bei der Begasung soviel atomarer Sauerstoff gebildet wird, daß SERS-Signale praktisch vollständig im Untergrund verschwinden. In einem Temperaturbereich für Te um 130K, auch noch abhängig von der Depositionstemperatur Ts des Silberfilmes, ist mit SERS chemisorbierter Sauerstoff nachweisbar, der sich beim Anwärmen der Schicht wiederum in atomaren Sauerstoff zersetzt. Im Gegensatz zum chemisorbierten Sauerstoff, dessen Auftreten sowohl von der Präparationstemperatur des Silberfilmes, als auch von der Begasungstemperatur abhängt, scheint der atomare Sauerstoff sich immmer dann stark zu bilden, wenn der Film bei Temperaturen unter 80K niedergeschlagen wurde und unterhalb die-

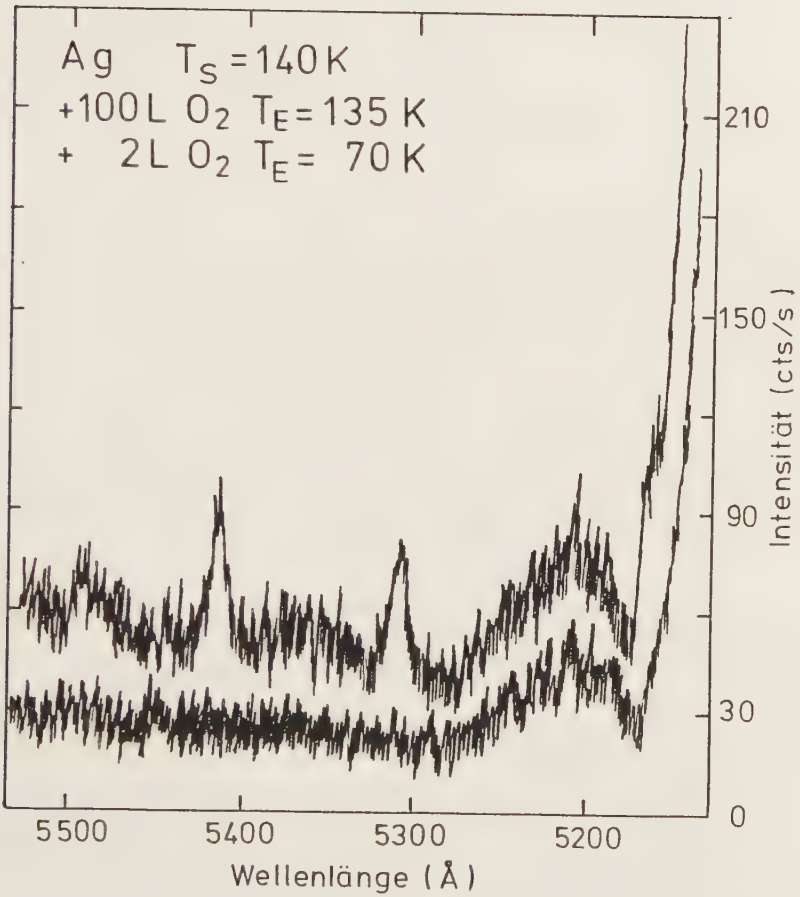


Bild 23: Ramanspektren des chemisorbierten Sauerstoffes auf einem bei 140K niedergeschlagenen und begasten (100L) Silberfilmes (oberes Spektrum), und bei Zugabe von weiteren 2L Sauerstoff bei 70K (unteres Spektrum).

ser Temperatur begast wurde, relativ unabhängig von der Anwärmtemperatur des Filmes vor der Begasung mit Sauerstoff. Ein Film der bei 30K niedergeschlagen und anschließend auf 215K angewärmt und anschließend zur Begasung wieder auf 30K abgekühlt wurde, zeigt nach 5L Sauerstoff erstens eine starke Erniedrigung des inelastischen Untergrundes und zweitens die Bande des atomaren Sauerstoffes. Eine Umwandlung des physisorbierten Sauerstoffes in chemisorbierten, wie mit Photoemission von Prince et al. / 72/ beobachtet, konnte mit SERS nicht beobachtet werden, da durch den atomaren Sauerstoff das Ramansignal von etwa vorhandenem chemisorbierten Sauerstoff nicht mehr ausreichend verstärkt wird.

Prince fand auf einer Ag(110) Fläche in der Photoemission ein anderes Verhalten des Sauerstoffes. Bei 20K tritt Physisorption des Sauerstoffes auf. Wird der Kristall auf 40K erwärmt, wandelt sich der physisorbierte Sauerstoff in chemisorbierten um, der wie bereits erwähnt peroxidischen Charakter hat / 72/,/ 70/. Bei 80K liegt praktisch nur noch chemisorbierter Sauerstoff vor. Nach weiterem Anwärmen auf 180K dissoziiert der Sauerstoff und liegt atomar vor, ebenso erfolgt bei 200K die Adsorption dissoziativ. Bei Erwärmung auf 300K erfolgt geordnete Adsorption in einer 3x1 Stuktur, die bei weiterem Sauerstoffangebot in eine 2x1 Struktur übergeht / 80/. Der physisorbierte Sauerstoff liegt dabei nach Prince als sogenannter precursor state für die Chemisorption vor. Das andere Verhalten des Sauerstoffes auf den kalt niedergeschlagenen Silberfilmen kann durch das Vorhandensein von atomaren Rauhigkeiten und deren veränderter elektronischer Struktur erklärt werden, an denen der Sauerstoff bis hinab zu Temperaturen von 10K dissoziiert.
Um das Verhalten des physisorbierten Sauerstoffes weiter zu untersuchen, wurden Experimente mit auf verschiedene Temperaturen angewärmten aber bei 10K niedergeschlagenen und begasten Filmen durchgeführt. Dabei wurde ein ähnliches Verhalten gefunden wie für die statische Begasung der bei 280K und 30K niedergeschlagenen Filme. Schon bei den 30K Messungen zeigte sich, daß erst wenn die Abnahme des inelastischen Untergrundes durch den atomaren Sauerstoff abgeschlossen war, bei weiterer Sauerstoffpartialdruckerhöhung eine Ramanlinie für die O_{ad}-Streckschwingung des physisorbierten Sauerstoffes gefunden wurde. Für Ta 249K, 225K, und 200K sind die Ramanintensitäten für verschiedene Begasungen

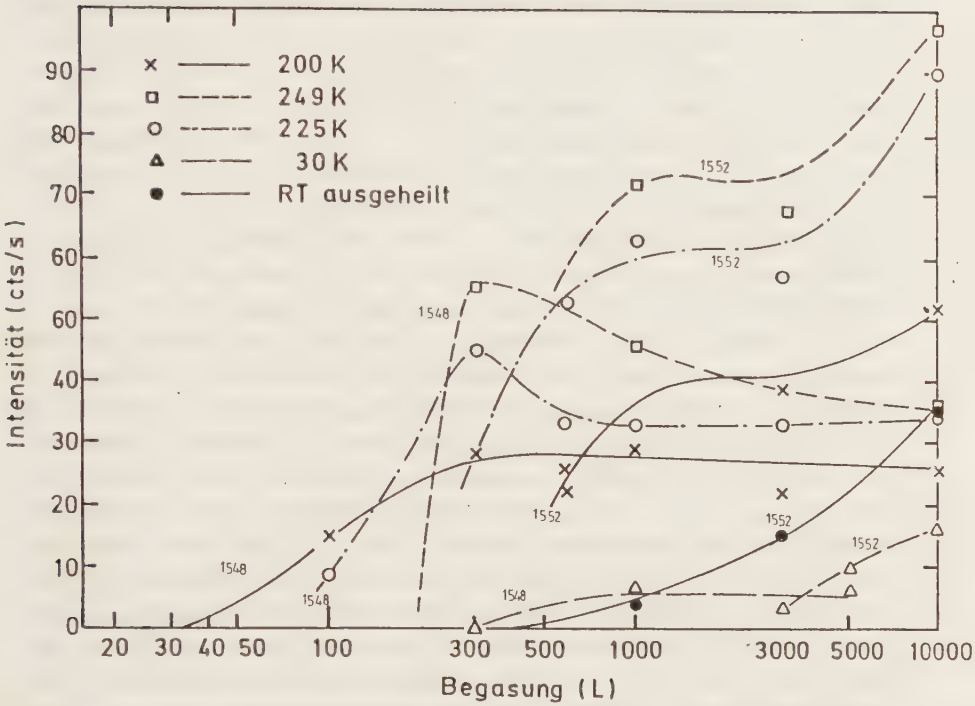


Bild 24: Begasungsabhängigkeit für die O-O-Mode des physisorbierten Sauerstoffes für auf verschiedene Temperaturen Ta angewärmte Silberfilme. Aufgetragen sind die Peakintensitäten der beiden Ramanlinien bei 1548 und 1552cm^{-1}.

in Bild 24 aufgetragen. Zusätzlich sind noch die Werte für einen 30K Film und einen bei Raumtemperatur niedergeschlagenen SERS-inaktiven Silberfilm aufgenommen. Die Messung zeigt, daß sich bei etwa 200L eine Ramanlinie bei 1548 Wellenzahlen sättigt und eine zweite bei 1552cm^{-1} mit geringerer Halbwertsbreite stetig mit der Begasung zunimmt. Auf einem ausgeheilten SERS-inaktiven Film findet man nur die eine Frequenz bei 1552cm^{-1}. Diese Frequenz entspricht, wie sich bei hohen Begasungen zeigt, der Ramanlinie des festen Sauerstoffes. Auf den angewärmten Silberfilmen wird diese Linie erst bei Begasungen um 300L von der 1548cm^{-1} Linie trennbar. An der Flanke der Rayleighlinie ist für höhere Bedekkungen die Librationsmode des festen Sauerstoffes identifizierbar. Fester Sauerstoff geht bei 24K von der β in die α-Phase über, wobei die Kristallstruktur der α-Phase monoklin und die

der β-Phase rhombohedral ist / 74/. Bei einer Kryostattemperatur von 11K zeigte sich eindeutig die α^2-Phase im Ramanspektrum, woraus geschlossen werden kann, daß im Laserfokus höchstens eine Temperatur von 24K geherrscht haben kann. Bei den Messungen mit dem He-Refgigerator konnte eine Temperatur erreicht werden in der der Sauerstoff in der β-Phase vorlag. Für niedrige Bedeckungen dampfte allerdings der physisorbierte Sauerstoff mit der Zeit bei den 30K Messungen von der Silberoberfläche ab.

Will man nun diese Ergebnisse in einem klassischen elektromagnetschen Modell versuchen zu diskutieren, ergeben sich einige Schwierigkeiten. Nimmt man an, daß alle klasssischen Modelle im wesentlichen darauf hinauslaufen, daß das elektromagnetische Stahlungsfeld an der Silberoberfläche erhöht wird, so ist nicht einzusehen, warum bei etwa gleichem Ramannstreuquerschnitt CO und N_2 ein verstärktes Ramansignal liefern und O_2 nicht, obwohl O_2 nachweislich / 69/ auf der Oberfläche adsorbiert war. Sauerstoff gibt auf einem kalt niedergeschlagenen Film kein Ramansignal, jedoch wird ein verstärktes Signal, wenn auch schwach, erhalten, wenn der Silberfilm nach seiner Präparation bei 10 oder 30K auf über 200K angewärmt wird und danach erst bei 10K mit Sauerstoff begast wird. Wie bereits in der Diplomarbeit berichtet, setzt gerade in diesem Temperaturbereich beim Aufwärmen der Anstieg der Reflektivität und Transmission der kalt niedergeschlagenen Silberfilme ein. Dies ist ein Indiz für die Änderung der optischen Konstanten der Filme. Reed et al. / 81/ fanden mit der ATR Methode / 90/, daß auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen ein Oberflächenplasmon nicht angeregt wird, da die Dämpfung durch die hohe Anzahl von Störungen in den Filmen zu groß ist. Erst nach einem Aufwärmen auf über 200K zeigt sich ein Oberflächenplasmon. Die in / 82/ angegebenen Reflektivitäten für kalt niedergeschlagene Silberfilme wurden von Reed et al. bestätigt.

Eine Änderung der optischen Konstanten der kalt niedergeschlagenen Silberfilme durch den entstandenen atomaren Sauerstoff in der Weise, daß etwaige rauhigkeitsinduzierte Obeflächenplasmonresonanzen weggedämpft werden, ist durch die gemessene unveränderte Reflektivität während der ersten Langmuir Sauerstoffzugabe auszuschließen / 76/.

Die Änderung, die der atomare Sauerstoff auf den kalt niedergeschlagenen Filmen hervorruft muß ganz lokal an Stellen atomarer Dimension an der Oberfläche erfolgen. Der atomare Sauerstoff

entsteht wahrscheinlich genau an den atomaren Defekten an denen die e-h Paaranregung durch das eingestrahlte Laserphoton stattfindet. Ein Beleg ist das Verschwinden der defektinduzierten Phononenlinien nach ca. 5L Sauerstoffbegasung, ebenso die Abnahme des inelastischen Untergrundes im Ramanspektrum des Silberfilmes. Der atomare Sauerstoff kann die lokalisierten 5s Elektronen der Silberoberflächendefektatome in seine unbesetzten p-Orbitale unter E_F ziehen. Dadurch ständen diese Elektronen nicht mehr für den Charge-Transfer Prozeß oder e-h Paaranregungen zur Verfügung. Dies wird auch durch die Ergebnisse aus dem Dicyan Experiment unterstützt. Da auch bereits adsorbierte Moleküle ihr SERS-Signal bei Anwesenheit von atomarem Sauerstoff verlieren, die kein Affinitätsniveau im Bereich der Laserphotonenenergie oberhalb E_F haben, kann man dies auch so verstehen, daß es neben der resonanten Ramanstreuung über ein Affinitätsniveau des Adsorbates einen weiteren nicht klassischen Prozeß geben muß, der den gleichen Ausgangspunkt hat, wie der photonengetriebene Ladungstransfer in ein Adsorbatniveau (siehe dazu im Kapitel über Kohlenwasserstoffe). Die elektronische Struktur des an den atomaren Defekten disso zierten Sauerstoffes ist wahrscheinlich verschieden von dem auf Einkristallflächen gefundenen atomaren Sauerstoff. Dort entsteht der atomare Sauerstoff immer als letztes Glied einer Reaktionskette, die beim physisorbierten Sauerstoff beginnt und über den chemisorbierten bei höheren Temperaturen zu atomarem Sauerstoff führt / 71/,/ 72/. K.Prince fand, daß sich auf einer Ag(110) Fläche unter 180K kein atomarer Sauerstoff bildet. Eickmans fand auf SERS-aktiven Silberfilmen mit der Photoemission bei 30K physisorbierten Sauerstoff und bei höheren Begasungen auch chemisorbierten. Atomarer Sauerstoff wurde beim Anwärmen der Filme auf 40K gefunden. Neben der für physisorbierten Sauerstoff charakteristischen O1s Bindungsenergie ist in den XPS-Spektren auch sehr schwach die auf atomaren Sauerstoff deutende Linie zu erahnen / 68/. Allerdings macht bei diesen Experimenten die durch die poröse Struktur der kalt niedergeschlagenen Filme bedingte innere Oberfläche Schwierigkeiten erfaßt zu werden, da die Austrittstiefe der Photoelektronen begrenzt ist / 32/. Eine Umwandlung von physisorbierten in chemisorbiertem Sauerstoff wurde beobachtet / 68/ / 71/ / 72/.

Mit SERS wurde dagegen nur die Umwandlung von chemisorbiertem Peroxo- und Superoxosauerstoff in atomaren Sauerstoff um 180K

gefunden. wenn die Präparations- und Begasungstemperatur nicht zu niedrig gewählt wurde. Sonst zerstört der entstehende atomare Sauerstoff das SERS-Signal. Es läßt sich folgendes Reaktionsschema für Sauerstoff auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen in Anlehnung an das von Prince vorgeschlagene / 72/ angeben.

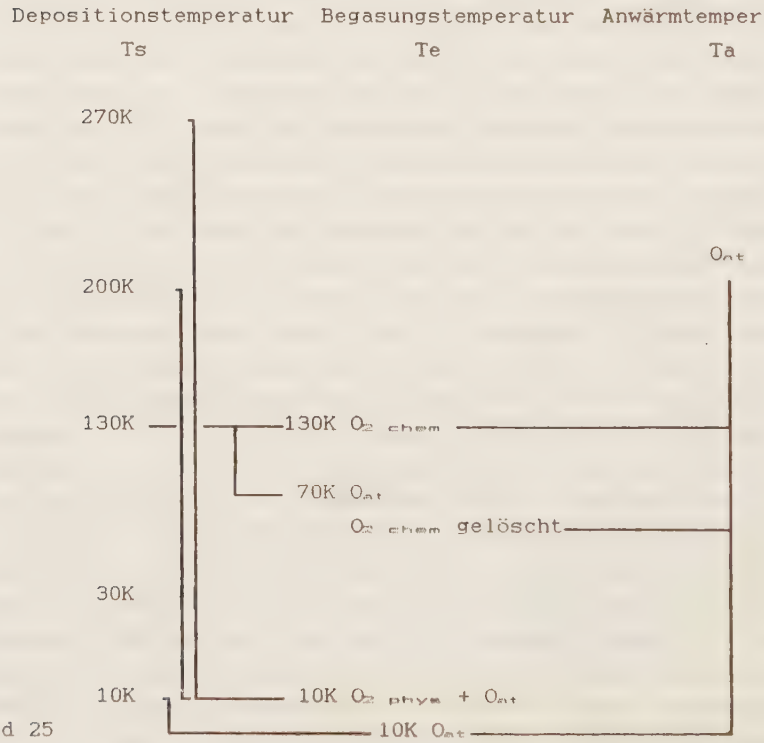


Bild 25

Dabei ist anzumerken, daß die Diskrepanz zwischen den Photoemissionsmessungen und den SERS-Ergebnissen einmal durch die sogenannte chemische Spezifizität von SERS, daß nämlich im wesentlichen nur Adsorbate an speziellen SERS-aktiven Plätzen der Oberfläche ein Ramansignal ergeben, erklären, zum anderen durch die Schwierigkeiten, mit der Photoemission in die inneren Flächen der porösen Filme schauen zu können.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Sauerstoff, so wie er

sich in seinem Verhalten in SERS wiederspiegelt, ein gutes Beispiel für einen lokalen Charakter des Verstärkungsmechanismusses ist. Es ist schwer vorstellbar, daß die elektromagnetische Verstärkung für Dicyan in Gegenwart von atomarem Sauerstoff ausgeschaltet wird, und an benachbarten CN^--Molekülen eingeschaltet bleibt. Es sei noch erwähnt, daß nach einer nachträglichen Sauerstoffbegasung von 2L bei einem mit 10L CO_2 vorbelegten Silberfilm (Ts=30K) keine zusätzlichen Linien im Ramanspektrum auftreten (außer O_{at}). Die Intensität der Linie des CO_2 bei 1320cm^{-1} wurde durch die Zugabe von Sauerstoff um 30% in der Intensität verringert. Dies ist deshalb von Bedeutung, da im Anschluß an die Veröffentlichung der Sauerstoffergebnisse / 66/ Zweifel darüber auftraten, ob es sich bei den im SER-Spektrum des chemisorbierten Sauerstoffes auftretenden Linien nicht um karbonatartige Verunreinigungen handelte, da diese in dem gleichen Frequenzbereich wie der Peroxo- und Superoxosauerstoff Ramanlinien zeigen / 83/.

Kohlenmonoxid

Das erste Adsorbat von dem im Vakuum auf einem bei 120K niedergeschlagenen Silberfilm ein oberflächenverstärktes Ramansignal erhalten wurde war CO / 13/. Diese Experimente wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit fortgeführt. Dort wurde bereits berichtet, daß das SERS-Signal von bei 120K präparierten und dort mit CO begasten Filmen nicht von CO stammen kann, sondern von einem an der Oberfläche entstandenen Reaktionsprodukt. Dies wurde mit Messungen von verschiedenen CO-Isotopen gefunden / 6 /. Die SERS-Linie verschob sich zwar bei der Begasung mit ^{13}CO zu niedrigeren Frequenzen, blieb aber bei Anwendung von $C^{18}O$ unverändert. Bei tieferen Temperaturen (11K) erhielten Moskovits et al. / 19/ ein verstärktes Ramansignal von CO. Diese Arbeiten wurden aber in relativ schlechten Vakua durchgeführt, so daß nur dicke CO-Schichten auf die SERS-aktiven Silberfilme aufgebracht wurden. Eine Bedeckungsabhängigkeit konnte somit nicht aufgenommen werden. Diese Experimente wurden von mir bei 30K mit dem He-Refrigerator und bei 10K mit dem Verdampferkryostaten durchgeführt. Die Grundmotivation war dabei, wie im vorigen Kapitel beschrieben, der Vergleich der Ramansignale von adsorbiertem CO, Sauerstoff und-Stickstoff. Für CO wurde dabei ein besonders intensives SERS-

Signal gefunden. Wegen seines besonderen Verhaltens wurde das System CO-Silber gesondert untersucht. Die Ergebnisse sind bereits in einer Veröffentlichung zusammengefaßt / 84/ und sollen deshalb hier nur kurz wiedergegeben werden. Es wird für Begasungen ab 0,05L eine Ramanlinie gefunden, die durch Isotopenexperimente eindeutig der CO-Streckschwingung zugeordnet wird. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt sich die Ramanlinie zu niedrigeren Frequenzen und nimmt in der Halbwertsbreite zu. Bei einer Begasung von 3L sättigt die Peakintensität des Ramansignales. Bei einer Probentemperatur von 30K konnte kein Signal einer physisorbierten Spezies gefunden werden, deren Frequenz etwa bei dem Wert für festes oder flüssiges CO liegen sollte. Für verschiedene Übergangsmetall-CO Adsorbatsysteme sind bedeckungsabhängige Verschiebungen der CO Streckschwingung mit der IR-Spektroskopie gefunden worden / 85/. Persson und Ryberg interpretierten für CO auf Cu(100) diese Verschiebung durch Dipol-Dipolkopplungen der CO- Moleküle untereinander und erklärten auch die Intensitätsübernahme der höherfrequenten Mode in ihren Isotopenmischexperimenten durch Dipoleffekte. In den SERS-Experimenten wird eine derartige Intensitätsübernahme nicht gemessen. Außerdem würde man bei einer reinen Dipol-Dipolkopplung der auf der Cu Oberfläche senkrecht stehenden CO-Moleküle eine mit der Bedeckung zunehmende Schwingungsfrequenz erwarten. Für Silber findet man aber eine Abnahme der Frequenz. Aus einer Arbeit von Krause und Horn / 87/ geht hervor, daß die CO Moleküle auf der Ag(110)-Oberfläche im Gegensatz zum Kupfer parallel liegen. Dies macht wegen der Bilddipole eine Erklärung der Frequenzverschiebung durch Dipol-Dipoleffekte schwer. Die Verbreiterung der SERS-Linie des CO rührt nicht von einer inhomogenen Linienverbreiterung her, wie sie z.B. durch unterschiedliche Adsorptionsplätze hervorgerufen wird. Dies konnte durch Isotopenaustauschexperimente gezeigt werden. Ein vorläufiges Modell erklärt die für CO auf kalt niedergeschlagenem Silber erhaltenen Ergebnisse als "chemische Effekte". Durch die Adsorption treten die 5σ und $2\pi^*$ Orbitale des CO in Wechslwirkung mit den Metallzuständen / 88/. Wie aus den Messungen von Schmeißer et al. / 50/ hervorgeht, wird eine Struktur bei 3eV oberhalb E_F in den EELS-Spektren für CO auf kalt niedergeschlagenem Silber einem Ladungsübertrag aus Silberzuständen in das $2\pi^*$ Niveau zugeordnet. Durch zunehmende Bedeckung kann das $2\pi^*$ Niveau energetisch absinken und in seinem mit E_F überlappenden Teil

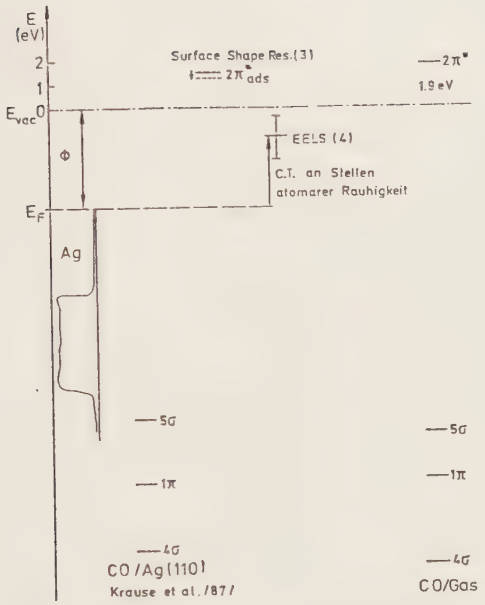


Bild 26: Molekülniveaus des CO, wie sie sich aus den verschiedenen Elektronenspektroskopien ergeben.

besetzt werden. Da $2\pi^*$ antibindend bezüglich der C-O Bindung ist, wird durch eine Besetzung die Bindung gelockert und damit auch die Schwingungsfrequenz erniedrigt. Ebenso nimmt mit der Zustandsdichte in $2\pi^*$ bei E_F die Dämpfung der Molekülschwingung nach einer Betrachtung von Persson et al. / 89/ zu. Dies würde auch die Verbreiterung der Ramanlinie mit zunehmender Bedeckung erklären. Allerdings gibt es bis jetzt keine Exprimente mit IPES analog zu denen von Otto et al. / 52/ für Pyridin, die die Lage des $2\pi^*$ Orbitals des CO auf kalt niedergeschlagenen Filmen klärte.

Es war bei den 30K Experimenten nicht zu klären, ob die Sättigung des SERS Signales auf eine Absättigung von Plätzen mit erhöhter Adsorptionsenergie, die im Bild des Adatommodelles auch die Zentren der Verstärkung bilden, zurückzuführen sei, oder ob bereits physisorbiertes CO vorliegt. Um dies zu klären wurden Messungen bei tieferen Temperaturen mit dem Verdampferkryostaten durchge-

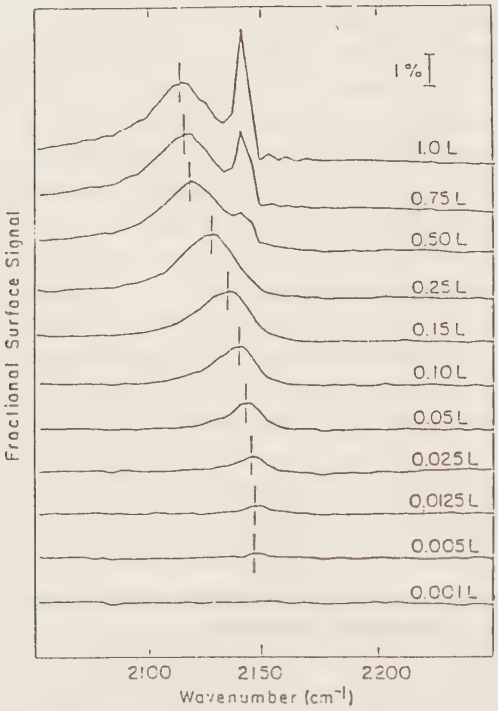
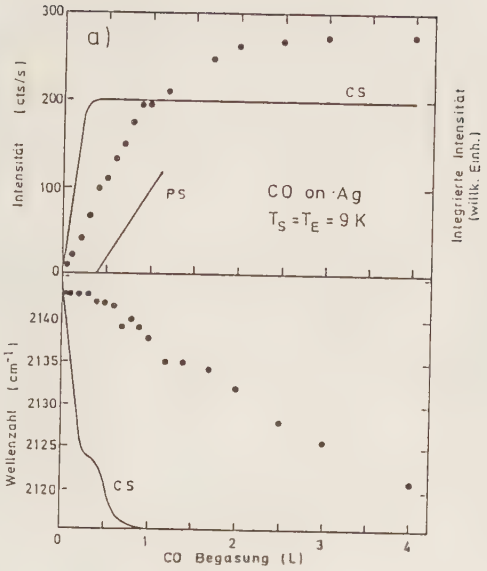


Bild 27: IR-Spektren im Bereich der CO-Schwingung eines bei 6K niedergeschlagenen 20nm dicken Silberfilmes mit zunehmender CO-Begasung. Man beachte die sich verschiebende Linie des chemisorbierten CO und die bereits bei 0,5L sichtbar werdende Linie des physisorbierten CO /85/.

führt. Dabei stellte sich heraus, daß kein Signal des physisorbierten CO in den Ramanspektren detektierbar ist. Dies ist umso erstaunlicher, als in einer Arbeit von Dumas et al. für genau das gleiche System, CO auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen, schon bei einer Begasung von weniger als 1L mit der IR-Spektroskopie deutlich die Linie des chemisorbierten CO, die im übrigen das selbe Verhalten zeigt wie die entsprechende SERS-Linie, von der Linie des physisorbierten CO getrennt werden kann. Im Gegensatz zum chemisorbierten CO, dessen Linie sich genau wie in den



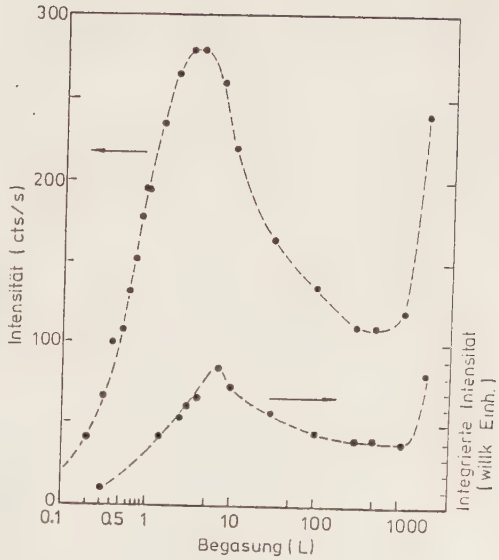


Bild 28a: SERS-Intensität des CO und Linienverschiebung mit zunehmender Begasung für einen bei 9K niedergeschlagenen Silberfilm (Peakintensitäten). Mit eingetragen sind die Werte von Dumas et.al. für einen bei 4K niedergeschlagenen Silberfilm von 20nm Dicke (PS: Physisorbiertese CO, CS: Chemisorbiertes CO).
Bild 28b: Peakintensität und integrale Linienintensität der CO-Bande bis zu höheren Begasungen für die Probe aus Bild 28a.

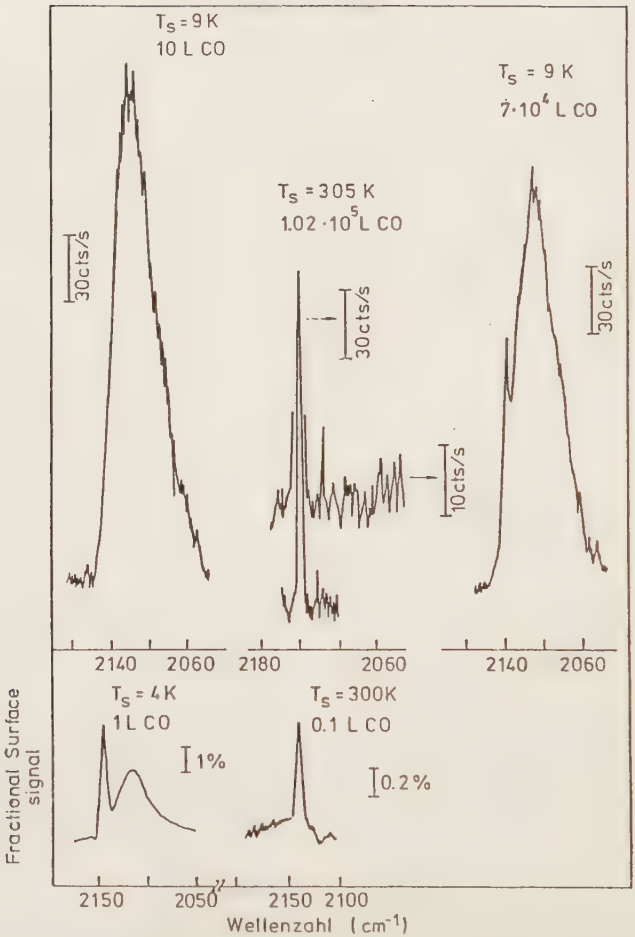


Bild 29: CO-Ramanlinien bei verschiedenen Bedeckungen für einen 9K Film und einen bei 305K niedergeschlagenen Silberfilm. Man beachte, daß für den 305K-Film kein Signal des chemisorbierten CO gefunden wird, sondern nur das normale Ramansignal des ca. 14µm dicken CO-Filmes. Im unteren Teil des Bildes sind zum Vergleich die von Dumas et.al. erhaltenen IR-Spektren für CO auf Silberfilmen mit verschiedenen Ts dargestellt.

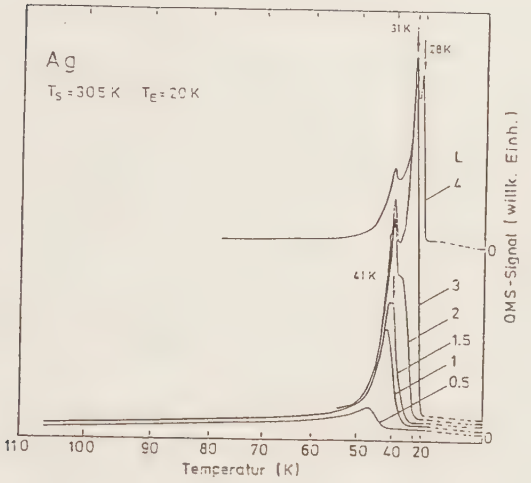


Bild 30: Thermodesorptionsspektren für CO eines bei 305K niedergeschlagenen Silberfilmes. Heizrate 4K/s.

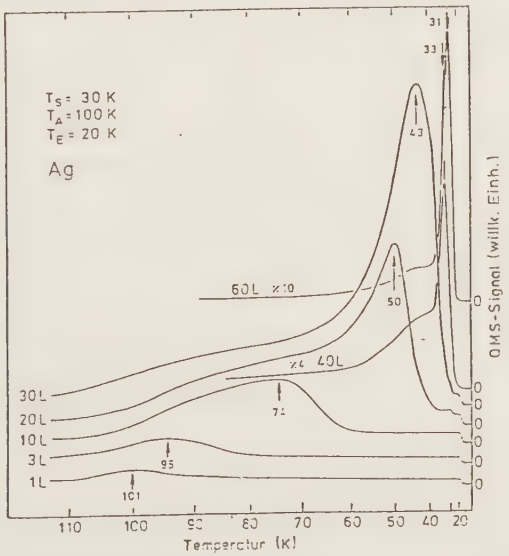


Bild 31: Thermodesorptionsspektren für CO eines bei 30K niedergeschlagenen und auf 100K ausgeheilten Silberfilmes. Heizrate 4K/s.

SERS-Experimenten mit zunehmender Begasung verbreitert und zu niedrigeren Energien verschiebt, zeigt dies die Linie des physisorbierten CO nicht / 85/. Die Frequenz und Linienbreite des physisorbierten CO sind von der Begasung unabhängig. Die Bedeckungsabhängigkeit der SERS-Intensität und die Linienverschiebung sind in Bild 28 dargestellt. Erst für Begasungen von mehr als 10^{4}L ist die Linie des festen CO in den Ramanspektren des SERS-aktiven Filmes an der Flanke der Linie des chemisorbierten CO sichtbar. Auf SERS-inaktiven Filmen wird die Linie des festen CO bei der gleichen Frequenz und mit vergleichbarer Intensität gefunden. Ein Vergleich der Linien ist in Bild 29 wiedergegeben. Um herauszufinden bei welcher Begasung die Monolage auf den kalt niedergeschlagenen Filmen tatsächlich komplettiert wird, wurden Thermodesorptionsexperimente für bei Raumtemperatur und bei 100K niedergeschlagene Filme durchgeführt. Der Film wurde deshalb bei 100K präpariert, da bis etwa zu dieser Temperatur während der Desorptionszyklen aufgewärmt wurde. Ein bei 30K niedergeschlagener Film hätte sich bei dem ersten Desorptionszyklus verändert und die weiteren Zyklen wären dann mit einem Film veränderter Morphologie durchgeführt worden. Die Desorptionsspektren für einen bei 305K niedergeschlagenen Film sind in Bild 30 dargestellt. Bei einer Temperatur von 28K desorbieren nach einer Begasung von 4L die Multilagen. Bei 2L ist die Monolage komplett (Desorptionstemperatur 41K). Bild 31 zeigt die Desorptionsspektren des 100K Filmes. Für Begasungen bis 30L füllen sich die Porositäten und baut sich die Monolage auf, die bei 40L komplett ist. Da der Film bei 100K präpariert wurde, würde ein bei 10 oder 30K hergestellter Film eine noch größere innere Fläche zeigen, wie es sich aus den Messungen von Eickmans mit der Thermodesorption von Xe extrapolieren läßt / 91/. Die Oberfläche des kalt niedergeschlagenen Filmes ist also erst nach 40L Begasung mit CO bedeckt, während das Ramansignal schon nach 2L in der Peakintensität und nach 7L für die integrale Linienintensität der CO-Streckschwingung sättigt. Dies bedeutet, daß nur etwa 15% der Oberfläche zum SER-Signal des CO beitragen. Dieses Ergebnis konnte in einem weiteren Experiment bestatigt werden. Ein kalt niedergeschlagener Silberfilm (Ts=45K) wurde vor das differentiell gepumpte Massenspektrometer manipuliert, das nur über ein dünnes Glasröhrchen mit dem restlichen Rezipienten in Verbindung stand (siehe auch Skizze in Bild 32). Das Massenspektrometer war auf die Masse 28 für CO

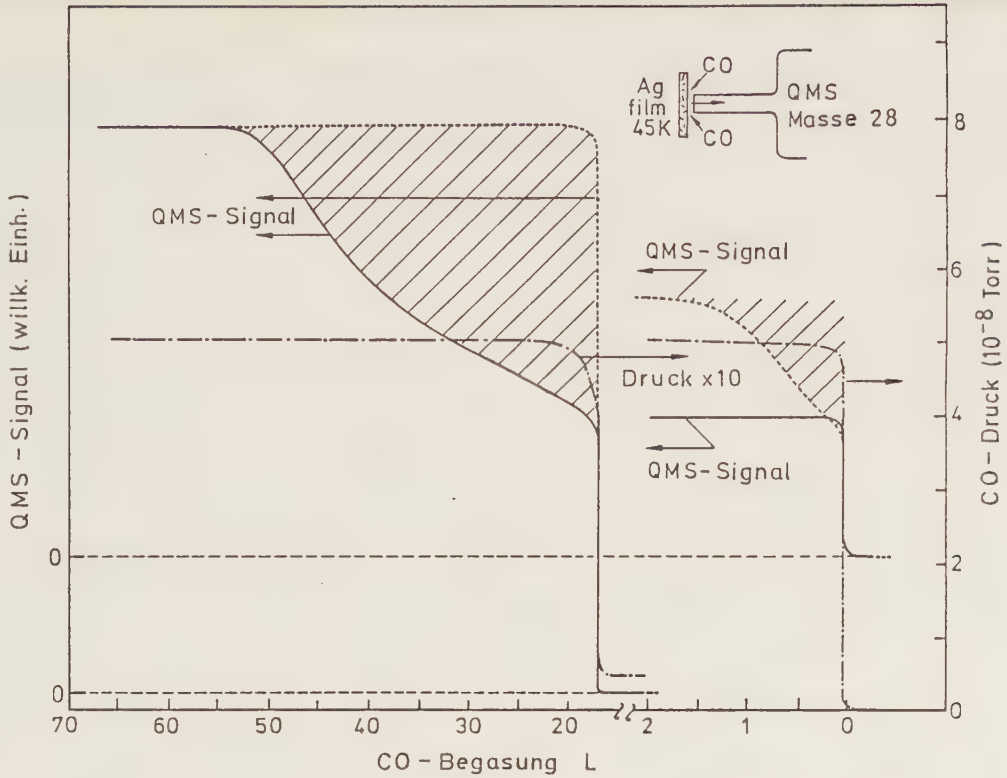


Bild 32: Sättigung des CO-Signales im Massenspektrometer für einen bei 45K niedergeschlagenen Silberfilm (durchgezogene Linie) Bei einer Begasungstemperatur von 45K, gegenüber dem CO-Druck im Rezipienten (strichpunktierte Linie) und dem CO-Signal des gleichen Filmes nach einem Ausheilen auf 350K. Die schraffierte Fläche entspricht 0,4L Begasung für den ausgeheilten Film und 18L für den kalt niedergeschlagenen Film.

fest eingestellt. Für den kalt niedergeschlagenen Film wurde so eine Sättigung des CO-Signales bei einer Begasung von 40-50L gemessen. Der Film wurde anschließend ohne seine Position zu verändern auf 350K aufgewärmt. Nach dem Abkühlen auf 45K wurde das Experiment wiederholt. Dabei kann man annehmen, daß 50% der im Massenspektrometer nachgewiesenen CO-Moleküle von der Probe stammen, und die restlichen 50% direkt ohne Kontakt mit dem Silberfilm in das Massenspektrometer gelangen. Dies zeigt sich durch den sofortigen Anstieg des CO-Partialdrucksignales auf 50% des Sättigungswertes bei einer Druckerhöhung. Ebenso kann man abschätzen, daß nur etwa 50% der von der Probe stammenden CO-Moleküle das Massnespektrometer erreichen, so daß sich beide Fehlerquellen gerade kompensieren, was auch durch die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Thermodesorption bewiesen wird. Wie bei den Thermodesorptionsmessungen zeigte sich, daß der ausgeheilte Film 20x weniger CO aufnahm. Das CO-Signal sättigte sich nach einer Begasung von nur 2L. Vergleicht man das Verhältnis von angebotenem zum an Defekten haftenden CO (angedeutet durch die schraffierten Flächen in Bild 32) erhält man 0,4L zur Sättigung des ausgeheilten Silberfilmes gegenüber 16L zur Sättigung des kalt niedergeschlagenen Filmes. Die Temperatur von 45K verhindert dabei das Entstehen von kompletten Monolagen, wie man aus den Thermodesorptionsmessungen entnimmt.

Diese Messungen zeigen, daß die zur Sättigung einer Probe nötige Begasung um mehr als eine Größenordnug höher ist als die zur Sättigung des Ramansignales. Obwohl also die Probe vollständig mit CO bedeckt ist, wird nur von einer Minderheit der adsorbierten Moleküle ein verstärktes Ramansignal erhalten, das sich aufgrund der Wechselwirkung des CO mit speziellen Oberflächenplätzen des Silberfilmes in der Frequenz verschiebt und in der Halbwertsbreite zunimmmt. Die physisorbierten Moleküle liefern bei der für sie charakteristischen Frequenz kein erkennbares Signal. Dies steht nun im Gegensatz zu den Ergebnissen von Dumas et al., die, wie in Bild 27 gezeigt, schon für geringe Begasungen neben der mit zunehmender Begasung sich verschiebenden Linie des chemisorbierten CO auch die Linie des physisorbierten CO finden, die von der Begasung unabhängig bei der gleichen Frequenz stehenbleibt. Dies bedeutet, daß mit der IR-Spektroskopie alle an der Oberfläche adsorbierten Moleküle nachgewiesen werden, wohingegen

SERS nur für die chemisorbierten Moleküle empfindlich ist. Dies ist ein wichtiges Ergebnis zum Verständnis des Verstärkungsmechanismusses von SERS. Wenn die gesamte Oberfläche mit CO bedeckt ist, wie mit der Thermodesorption gezeigt, dann ist es in einem elektromagnetischen Verstärkungsmodell nicht zu verstehen, wie das elektromagnetische Feld am Ort eines chemisorbierten Moleküls die volle Verstärkung erfährt, aber auf einer Strecke von der Größenordnung des Gitterabstandes so stark abfällt, daß physisorbierte Moleküle mit SERS auf den kalt niedergeschlagenen Silberfilmen nicht nachweisbar sind, obwohl sie etwa 85% der Bedeckung ausmachen. In den Vorstellungen von Kerker waren ja ganze Silberkugeln von etwa 10nm Durchmesser die verstärkenden Elemente. Auch auf nadelförmigen Erhebungen sollten mehrere Moleküle das verstärkende Feld erfahren, wenn man nicht physikalisch unhaltbare Geometrien für die Nadeln annehmen würde. Eine derartig lokale Erhöhung des elektromagnetischen Feldes um drei Größenordnungen ist also in den klassischen Modellen schwer zu akzeptieren.
Daß man tatsächlich durch elektromagnetische Verstärkung ein Signal des physisorbierten CO erhält, läßt sich anhand von Experimenten mit Inselfilmen als Substrat zeigen. Schlägt man bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur auf einer dielektrischen Unterlage dünne Silberfilme von etwa 10nm Dicke nieder, bilden sich auf der Unterlage feine Silberkugeln / 21/. Diese Inselfilme zeigen charakteristische Färbungen, die von der Absorption durch gekoppelte Dipolresonanzen der Silberpartikel herrühren, wie sie von Yamaguchi /116/ berechnet und mit experimentellen Werten verglichen wurden (siehe auch Diskussion in /7/). Die von mir präparierten Inselfilme konnten in ihren optischen Eigenschaften nicht bestimmt werden. Es wurde mit einer Dampfrate von etwa 0,2-0,5nm/s ein 5-10nm dicker Silberfilm bei 295K auf ein Saphirplättchen niedergeschlagen, das anschließend auf 10K gekühlt wurde. Die Begasungsabhängigkeit des Ramansignales für CO ist in Bild 33 aufgetragen. Es treten im Ramanspektrum, wie in Bild 34 gezeigt, zwei Linien auf, eine des physisorbierten CO und eine des chemisorbierten CO, welches an Restrauhigkeiten im atomaren Maßstab gebunden ist. Das physisorbierte CO ist, wie auch die Spektrenfolge zeigt, fast von Beginn der Begasung an detektierbar. Ein weiterer Inselfilm, der vor der Begasung 24h bei Zimmertemperatur ausgeheilt wurde, zeigt in den Ramanspektren wesentlich weniger Intensität für die Linie des chemisorbierten CO. In

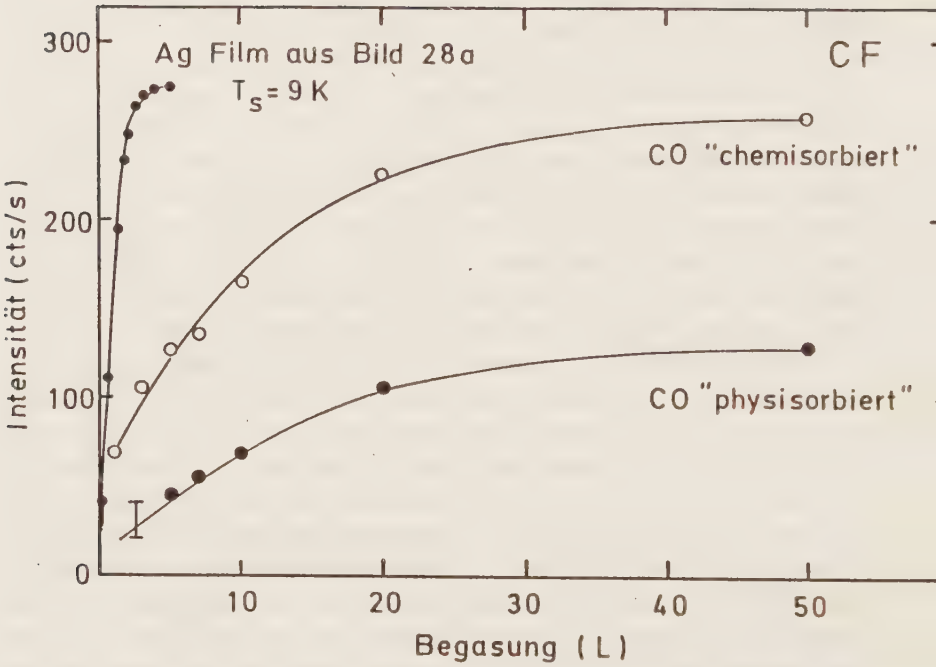


Bild 33: Begasungsabhängigkeit des Ramansignales von CO für einen Silberinselfilm von 5-10nm Dicke bei 10K im Vergleich zu einem kalt niedergeschlagenen Silberfilm.

Bild 35 ist der Vergleich der Intensitäten für physisorbiertes CO des ausgeheilten und sofort nach der Präparation abgekühlten Inselfilmes aufgetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß auch ein Inselfilm, der bei Raumtemperatur präpariert wurde, noch Änderungen in seiner Struktur unterworfen ist. Dies wird durch die Abnahme der Intensität für das chemisorbierte CO dokumentiert. Festzuhalten bleibt, daß es für Inselfilme, die durch ihre Oberflächentopographie und ihre optischen Eigenschaften / 36/ das Ramansignal eher mittels der Anregung von elektromagnetischen Resonanzen verstärken, möglich ist das Signal für chemisorbiertes CO im Ramanspektrum zu finden. Ein weiterer Punkt der, der die Wirkung eines elektromagnetischen Verstärkungsmechanismusses auf diesen Inselfilmen unterstreicht, ist die Tatsache, daß in der Bedeckungsabhängigkeit auch noch bei Begasungen, bei denen das Signal von den kalt niedergeschlagenen Filmen längst gesät-

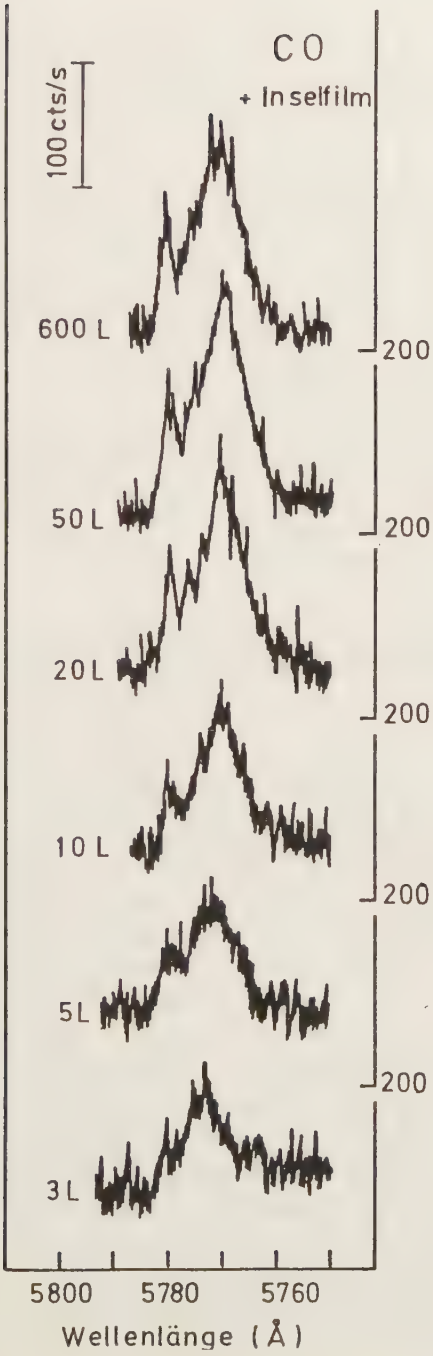


Bild 34: Ramanspektren des Inselfilmes aus Bild 33 im Bereich der CO-Schwingung.

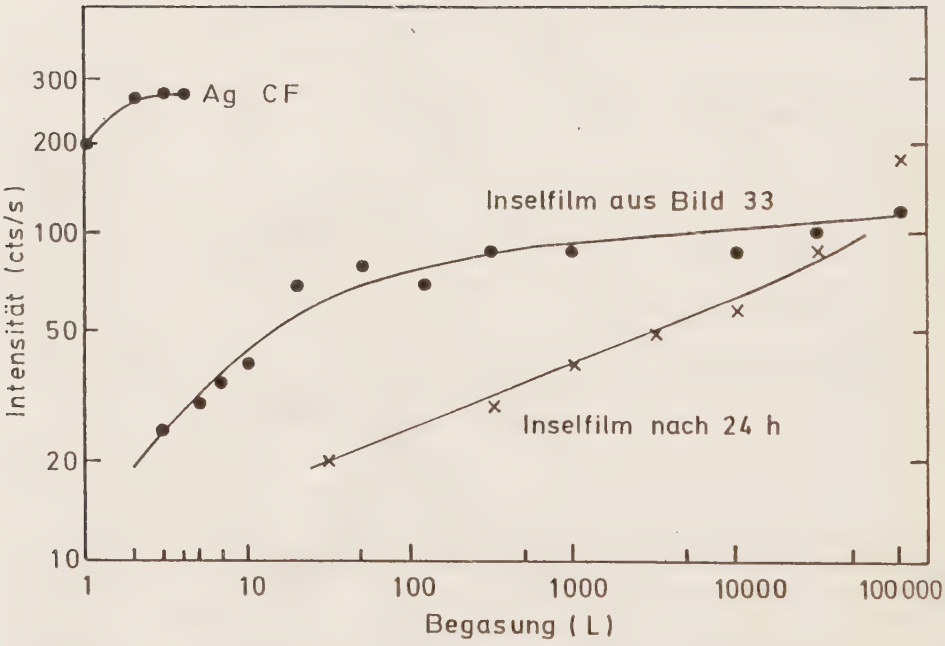


Bild 35: Vergleich des Ramansignales des physisorbierten CO des Inselfilmes aus Bild 33 und einem Inselfilm, der vor der Begasung 24h bei Zimmertemperatur ausgeheilt wurde, wieder im Vergleich zu dem CO-Signal von einem kalt niedergeschlagenen Film.

tigt war, auf den Inselfilmen immer noch eine Zunahme der Intensität beobachtet wird. Dies zeigt die längere Reichweite der elektromagnetischen Verstärkung recht deutlich, und unterstützt dadurch auch die Schlußfolgerung für die kalt niedergeschlagenen Filme, für die durch das Fehlen des Signales des physisorbierten CO ein wesentlicher Beitrag einer elektromagnetischen Verstärkung zur Gesamtverstärkung nicht sehr wahrscheinlich ist. Allerdings ist die Zunahme des Signales für chemisorbiertes CO bei höheren Bedeckungen nicht ohne weiteres zu verstehen, wenn man annimmt, daß alle Chemisorptionsplätze, die zum SERS-Signal beitragen, auf den noch stärker in ihrer Oberflächentopographie gestörten kalt niedergeschlagenen Silberfilmen ja bereits nach 7L besetzt sind. Andererseits könnte es sich um einen Zeiteffekt handeln, bei dem es den CO-Molekülen unter dem Einfluß der Laserstrahlung möglich

gemacht wird, zum Beispiel thermisch aktiviert, längs der Korngrenzen in den Inseln noch SERS-aktive Plätze durch Diffusion zu besetzen. Dies ist eine sehr spekulative Erklärung, die noch einiger experimenteller Arbeit bedarf, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

Im letzten Teil dieses Kapitels soll aus dem Vergleich des SERS-Signales von chemisorbiertem CO auf kalt niedergeschlagenen Filmen und dem Signal aus dick aufgefrorenen CO-Schichten auf kalt und bei Raumtemperatur niedergeschlagenen Silberfilmen eine Abschätzung für die auf das CO wirkende Ramanverstärkung gewonnen werden. Dazu wurde während der Begasung bei 10K gleichzeitig das Ramanstreulicht der betrffenden Mode und die Reflektivität bei senkrechter Inzidenz für 632,8 nm (He-Ne Laser) gemessen. Das reflektierte Licht wird durch Interferenzen gleicher Neigung während des Aufwachsens der CO-Schicht moduliert. Daraus läßt sich zum einen die Dicke des CO-Filmes bestimmen und mit der Begasung korrelieren, andereseits werden auch Experimente an unterschiedlichen Filmen direkt miteinander vergleichbar. In Bild 36 ist eine derartige Messung aufgetragen. Die Modulation des Ramanstreulichtes bei 2112cm^{-1} rührt dabei von Interferenzen der einfallenden Strahlung mit 514,5nm Wellenlänge her, die mit 70° Einfallswinkel auf die Probe trifft. Für das Ramanstreulicht des kalt niedergeschlagenen Filmes zeigt sich bei der Frequenz der CO-Schwingung außer diesen Schwankungen für derartig hohe Begasungen (Sättigung bei ≈2L) keine wesentliche Änderung mehr. Die Dicke des zwischen zwei Reflektionsminima aufgefrorenen CO-Filmes läßt sich aus d=l/2n bestimmen, wobei l die Wellenlänge des verwendeten Lichtes und n der Brechungsindex des CO ist (n=1,22 für festes CO bei tiefen Temperaturen / 92/). Bild 37 zeigt den Vergleich zwischen dem SERS-Signal des kalt niedergeschlagenen Filmes und dem Ramansignal aus einer dicken CO Schicht, aufgefroren auf gut ausgeheiltes Silber für zwei verschiedene Proben. Zusätzlich sind noch einige Meßpunkte für die Ramanmessungen nach Beendigung der Begasung für das Bulk-CO eingetragen, wie sie aus den Spektren z.B. in Bild 29 abzulesen sind. Diese passen sich gut in den Trend der Messung in Bild 37 ein. Die Ramanmessung während der Begasung wurde bei einer festen Wellenlänge, und zwar der der betreffenden Stokesfrequenz, durchgeführt. Die anfängliche Verschiebung der Linie des chemisorbierten CO spielt bei den hohen Begasungen keine Rolle mehr. Zum Vergleich sind

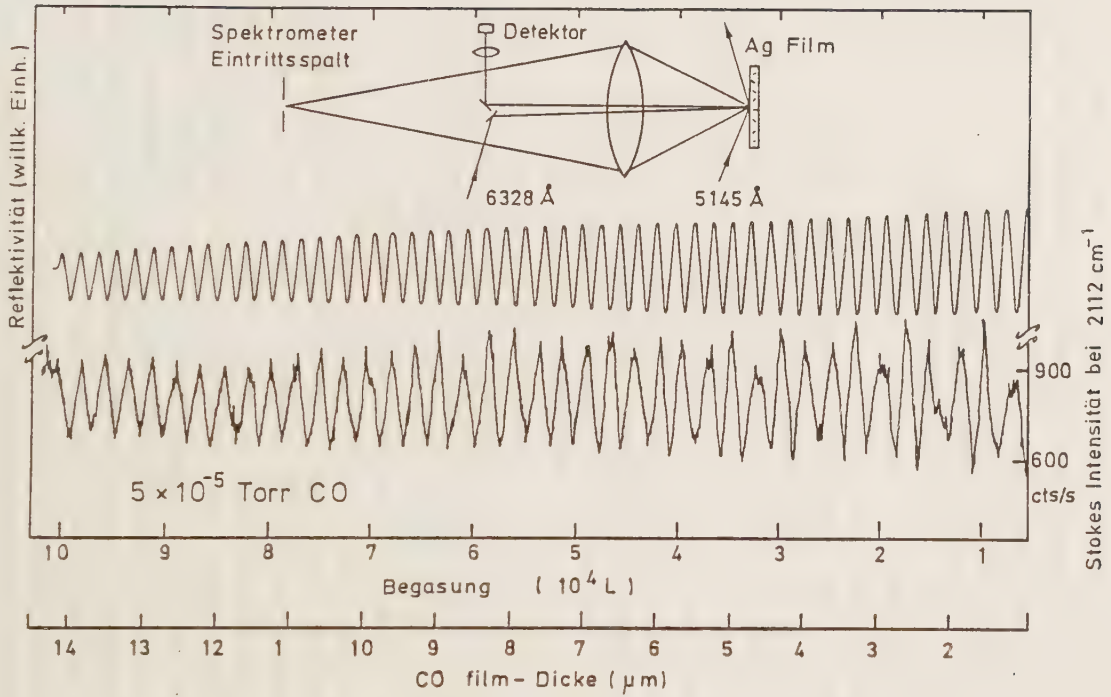


Bild 36: Reflektivität und Stokesintensität bei 2112cm^{-1} eines kalt niedergeschlagenen Silberfilmes während der CO-Begasung.

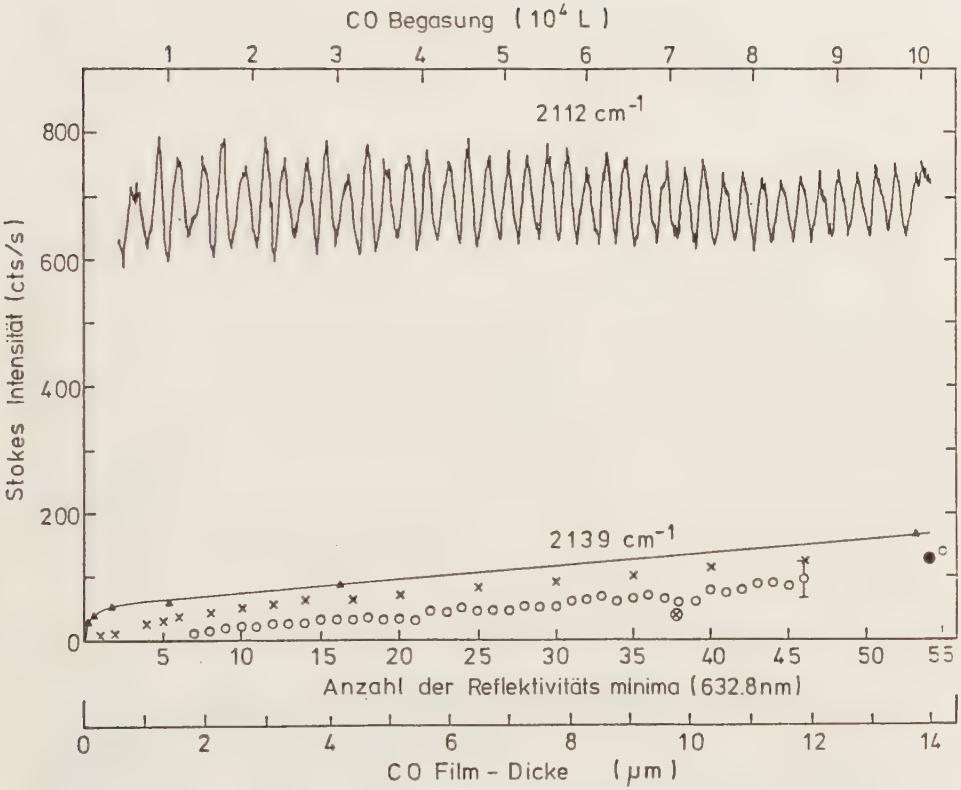


Bild 37: Ramanintensität der Bulk-CO Linie bei 2139cm^{-1} für verschiedene Silberfilme, aufgetragen über der Begasung, den Minima der Reflektivität und der daraus berechneten CO-Schichtdicke. Offene Kreise: Ag-Film Ts=292K, Ta=302K für 15min, Kreuze: Ag-Film Ts=305K sofort abgekühlt auf 10K, Dreiecke: Inselfilm 24h ausgeheilt bei 295K aus Bild 35. Zum Vergleich ist das durch die anregende Laserstrahlung (514,5nm) modulierte SERS-Signal des kalt niedergeschlagenen Filmes aus Bild 36 mit eingetragen. Ausserdem sind die aus der Flanke der SERS-Linie heraussubtrahierten Linienintensitäten des festen CO-Filmes nach $7 \cdot 10^4$L (Bild 29) ⊗ und am Ende der Messung aus Bild 36:● als zusätzliche Meßpunkte miteingetragen. o gibt die Peakintensität nach Abschluß der Begasung für den Ag-Film mit Ts=292K und Ta=302K an.

auch die Meßpunkte für den ausgeheilten Inselfilm eingetragen. Die Verstärkung des Ramanstreulichtes für das chemisorbierte CO läßt sich nun wie folgt abschätzen:

Die anfängliche Zunahme der Peakintensität des CO-SERS-Signales beträgt auf dem kalt niedergeschlagenem Film (Bild 28) beträgt 200cts/(sec·L), wohingegen die Intensitätszunahme des Bulk-CO-Signales von einem ausgeheilten Silberfilm 10^{-3}cts/(sec·L) (Bild 37) ergibt. Die Halbwertsbreite der SERS-Linie beträgt bei niedrigen Bedeckungen 20-30cm^{-1}, wohingegen die Linie des festen CO 4,3cm^{-1} aufweist. Für die Verstärkung ergibt sich dann:

$$G = \frac{\sigma_{SERS}}{\sigma_{Bulk}} \cdot \frac{FWHM_{SERS}}{FWHM_{Bulk}} = 1{,}1 \cdot 10^{6}$$

Da das SERS-Signal, wegen der endlichen Eindringtiefe des Lichtes, nur etwa bis zu einer Probentiefe von 20nm das CO nachweist, der Silberfilm aber 200nm dick ist, und aus den Messungen von Eickmans / 91/ folgt, daß die "innere Fläche" der Filme linear mit ihrer Dicke zunimmt, stammt das CO-SERS-Signal nur etwa von 1/10 der tatsächlich an SERS-aktiven Plätzen adsorbierten CO-Moleküle. Damit würde sich eine Gesamtverstärkung von $1{,}1 \cdot 10^{7}$ ergeben. Vergleicht man nur die integrale Linienintensität der SERS- und der Bulk-Linie nach 10^{-3}L Begasung, so ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 60. Mit der Sättigung des SERS-Signales nach 7L und der Berücksichtigung des Faktors 10 für die endliche Eindringtiefe des Lichtes ergibt sich so eine Wert von $8{,}6 \cdot 10^{6}$ für die Verstärkung. Wenn man nun nach der Rechnung von Ueba / 56/ einen Beitrag von 10^{3} zur Gesamtverstärkung durch resonanten Charge-Transfer annimmt, so müßte das elektromagnetische Feld immer noch um fast zwei Größenordnungen von einem Platz mit chemisorbiertem CO zu einem mit physisorbiertem CO abfallen (der Molekülabstand beträgt im α-CO Gitter 2.4Å / 93/), wenn der Rest der gemessenen Verstärkung rein elektromagnetischer Natur wäre.

Kurz erwähnt werden soll noch ein Ergebnis, das auf den Einfluß der Porosität des Silberfilmes eingeht. Obwohl sich nach Albano et al. / 94/ die Poren in einem Temperaturbereich um 250K schließen sollen, wird von einem bei 230K niedergeschlagenen und innerhalb von 10min auf 30K abgekühlten Silberfilm für CO ein intensives SER-Spektrum erhalten. Eine Sättigung des Signales tritt ebenfalls, wie bei den 10 und 30K Filmen, bei 2L Begasung ein. Dies zeigt, daß auch für den 230K Film die Anzahl der SERS-

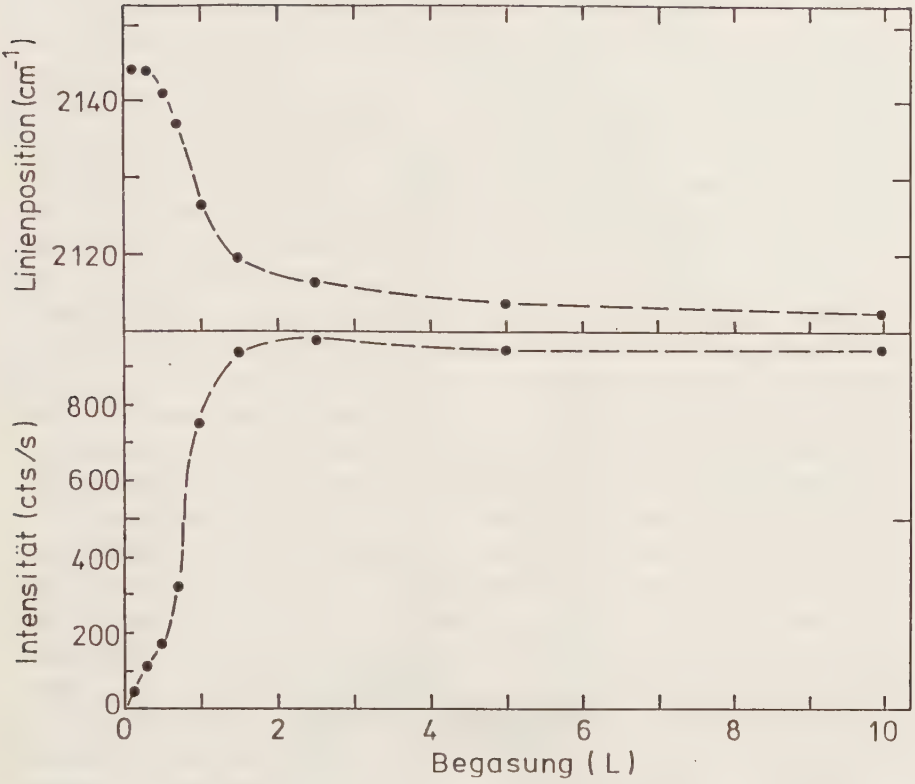


Bild 38: Begasungsabhängigkeit der Ramanintensität und Linienposition des chemisorbierten CO für einen bei 230K niedergeschlagenen und bei 30K begasten Silberfilm.

aktiven Plätze für CO etwa die gleiche ist wie für die bei 10 oder 30K niedergeschlagenen Filme. Daß es sich auch in diesem Falle um chemisorbiertes CO handelt, zeigt die in Bild 38 über der Begasung aufgetragene Linienverschiebung und Verbreiterung. Weiterhin ist noch untersucht worden, inwieweit atomarer Sauerstoff das Ramansignal des chemisorbierten CO beeinflußt. Für 0,2L CO erhält man nach Bild 39 bei 70K 65cts/s im Maximum der Linie bei 2143cm^{-1}. 2L Sauerstoff verringern das Signal auf 20cts/s und verschieben die CO Frequenz zu 2147cm^{-1}. Wie man diese Verschiebung erklären kann, ist schwierig zu sagen. Eine Deutung wäre, daß der atomare Sauerstoff Ladungen um E_F aus den Silberdefekt-

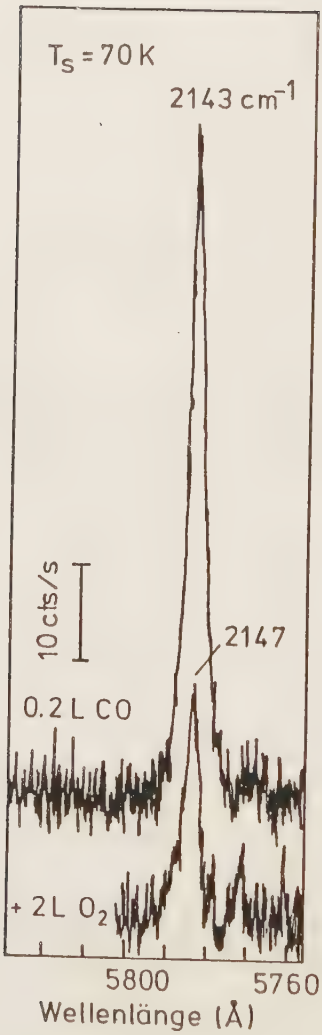


Bild 39: Ramanspektrum von 0,2L CO auf einem bei 70K niedergeschlagenen und begasten Silberfilm vor und nach einer Begasung mit zusätzlich 2L Sauerstoff bei 70K.

niveaus und damit auch aus dem mit E_F überlappenden Teil des CO $2\pi^*$ Orbitals abzieht, so daß dadurch die CO-Bindung fester wird, da ja das $2\pi^*$ Orbital antibindenden Charakter hat. Da es aber für das $2\pi^*$ Niveau von auf Silber adsorbiertem CO keine Daten aus der inversen Photoemission gibt, ist dies reine Spekulation, die aber wegen der in / 84/ gezeigten Linienverschiebungen und Verbreiterungen plausibel erscheint.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Ergebnisse für CO auf kalt niedrgeschlagenen Silberfilmen ein gutes Beispiel sind, wie man mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie Aufschlüsse über Adsorbat-Metallwechselwirkungen erhalten kann. Die in / 84/ veröffentlichten Ergebnisse zeigen, daß es sich bei dieser Wechselwirkung nicht in erster Linie um Dipol-Dipolwechselwirkungen handeln kann, wie sie von Persson und Ryberg für CO auf Cu(100) vorgeschlagen wurde. Ebenfalls kann eine inhomogene Linienverbreiterung nicht die Ursache für die Zunahme der Halbwertsbreite der Ramanlinie des CO mit der Begasung sein. Aus den Ergebnissen der Thermodesorption folgt, daß nur ein kleiner Teil der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle zum oberflächenverstärkten Ramansignal des CO beiträgt. Der Umstand, daß die Linie des physisorbierten CO nicht im SER-Spektrum beobachtet wird legt die Vermutung nahe, daß ein elektromagnetischer Verstärkungsmechanismus für kalt niedergeschlagene Silberfilme nicht bestimmend ist. Aus den Ergebnissen von Schmeißer et al. / 50/ läßt sich ein resonanter Ramansteuprozeß für das CO-Molekül, das an spezielle atomare Rauhigkeiten der kalt niedergeschlagenen Silberfilme gebunden ist, konstruieren. Es wäre von Vorteil, wenn diese Vermutungen durch Ergebnisse aus der inversen Photoemission für Silbereinkristalle und kalt niedergeschlagene Filme unterstützt würden.

Aus dem Vergleich des SERS-Signales mit dem Signal der CO-Streckschwingung aus dick aufgefrorenen CO-Schichten wird eine Verstärkung von $1{,}1 \cdot 10^7$ für das an SERS-aktiven Plätzen adsorbierte CO gefunden. Diese Verstärkung ist auch für CO-Moleküle auf Filmen mit einer wesentlich höheren Präparationstemperatur wirksam. Wie aus dem Kapitel über den Sauerstoff zu erwarten war, wird das CO-Signal durch die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff erniedrigt.

Einige Veröffentlichungen sind bereits über SERS von Kohlenwasserstoffen auf kalt niedergeschlagenen Filmen erschienen / 95/, /96/,/ 97/,/ 98/. Pockrand und Kapusta fanden für Äthylen bei Temperaturen um 120K der Silberfilme verstärkte Ramanspektren, in denen die beobachteten Ramanlinien in der Regel eindeutig den Äthylen-Schwingungen zugeordnet werden konnten. Für Methan und Äthan wurden im wesentlichen für beide Gase die gleichen Ramanspektren gefunden / 99/, was nur bedeuten kann, daß die gemessenen Linien von Verunreinigungen der SERS-aktiven Oberfläche stammen, die eventuell durch Reaktionen der angebotenen Gase mit der Oberfläche entstanden sein können. Im Rahmen des Adatommodelles sollten nur solche Moleküle ein verstärktes Ramansignal zeigen, die im Breich der Laserphotonenenergie oberhalb der Fermienergie des Metalles im adsorbierten Zustand ein unbesetztes Molekülorbital besitzen. Für Äthylen auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen ist dies auch von Schmeißer et al. / 50/ gezeigt worden. Vergleicht man nun EELS Gasphasenspektren von Äthan und Äthylen, so findet man im Aethylen einen Übergang aus der C1s-Schale in ein antibindendes π^* Orbital, wohingegen man für Äthan nur Anregungen in die σ^*-Resonanz und wasserstoffähnliche Rydbergserien findet /100/. Für Methan, das ebenfalls wie das Äthan ein gesättigter Kohlenwasserstoff ist, wird für Sekundärelektronenausbeutemessungen mit Synchrotronstrahlung im Bereich der K-Kante des Kohlenstoffes auch nur die Rydbergserie gefunden /101/. Aus diesen Ergebnissen muß man schließen, daß Methan und Äthan keine energetisch passenden Affinitätsniveaus für einen resonanten Charge-Transfer-Ramanstreuprozeß anbieten können. Bei Temperaturen von 11K fanden Moskovits und DiLella keine SERS-Signale von Methan und Äthan auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen / 19/, was im Charge-Transfermodell durchaus erklärbar wäre, aber in einem elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus schwierig erklärbar ist. Es ist weiterhin auffällig, daß in den SER-Spektren des Äthylens von Pockrand et al. sowie Kapusta und ebenso in denen von Moskovits et al. die C-H Moden nicht so intensiv sind, wie man es aus den Ramanspektren für dicke kondensierte Äthylenfilme erwarten würde. Nun zeigt sich, daß man für die Schwingungsanregung in einer Shape-Resonanz mit EELS (das anregende Elektron hat die gleiche Energie, wie ein unbesetztes Molekülor-

bital) ebenfalls die C-H Moden nicht in dem Maße anregt wie die C-C-Skelettmoden /111/. Bei diesen EELS-Messungen am Äthylen wurde die Anregung durch ein Elektron erzeugt, das sich in genau dem gleichen Affinitätsniveau aufhielt, wie es für den SERS-Prozeß im Charge-Transfer-Modell vorgeschlagen wird / 50/.
Für die Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan und Äthylen wurden Begasungsabhängigkeiten aufgenommen und für Äthylen die Abhängigkeit der Ramanspektren von der Depositionstemperatur des Silberfilmes untersucht. Für Äthan wurde aus dem Vergleich des Signales von dicken Äthanfilmen mit dem SERS-Signal die Verstärkung bestimmt.

Methan

Bild 40 zeigt die Spektren von 10 und 30L Methan auf einem kalt niedergeschlagenen Silberfilm. Dies beweist, daß auch von gesättigten Kohlenwasserstoffen oberflächenverstärkte Signale erhalten werden können. In Bild 41 ist die Begasungsabhängigkeit wiedergegeben. Es zeigen sich im Bereich der C-H-Moden zwei Linien und eine breitere Struktur, die in der Intensität allerdings gegenüber den Äthylen-Signalen der C=C-Moden weit zurückbleiben, allerdings im gleichen Intensitätsbereich liegen, in dem sich die Äthylen C-H-Moden befinden. Bei der Linie mit der größeren Halbwerts-breite bei 2880cm^{-1} handelt es sich vermutlich um die v1 von Methan an speziellen Chemisorptionsplätzen, wohingegen die schmalere Linie der v1 von physisorbiertem Methan zuzuordnen ist. Dies folgt aus einem Vergleich mit den Gasphasenspektren /102/. Die breite Linie bei 3020 Wellenzahlen wird der IR- und ramanaktiven v3 zugeordnet. Die Deformationsschwingungen des Methanmoleküls im Bereich von 1500 Wellenzahlen sind vermutlich aus Intensitätsgründen nicht gefunden worden.
Daß die Signale von Methanmolekülen stammen, die in direktem Kontakt mit der Silberoberfläche stehen, konnte mit einem Experiment gezeigt werden, bei dem ein Silberfilm bei 21K niedergeschlagen wurde und mit 150$L_{corr.}$ Xe begast wurde und anschließend auf 50K aufgewärmt wurde. Die anschließende Begasungsabhängigkeit für Methan bei 21K zeigt Bild 42 im Vergleich zu den Werten, die für den kalt niedergeschlagenen Film ohne Xe gefunden wurden. Auffällig ist, daß nur eine Linie im Bereich der C-H-Moden gefunden

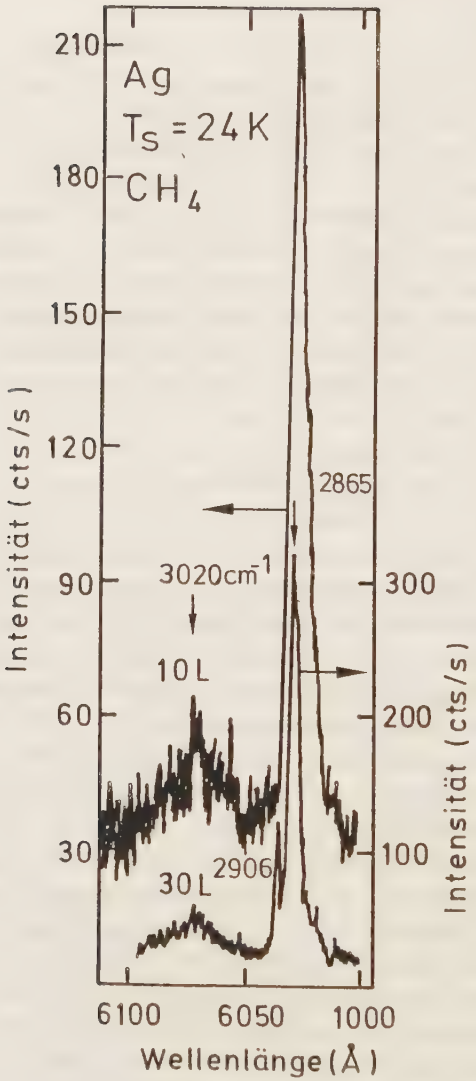


Bild 40: Ramanspektren im Bereich der C-H-Moden des Methan von einem bei 24K niedergeschlagenen und begasten Silberfilm.

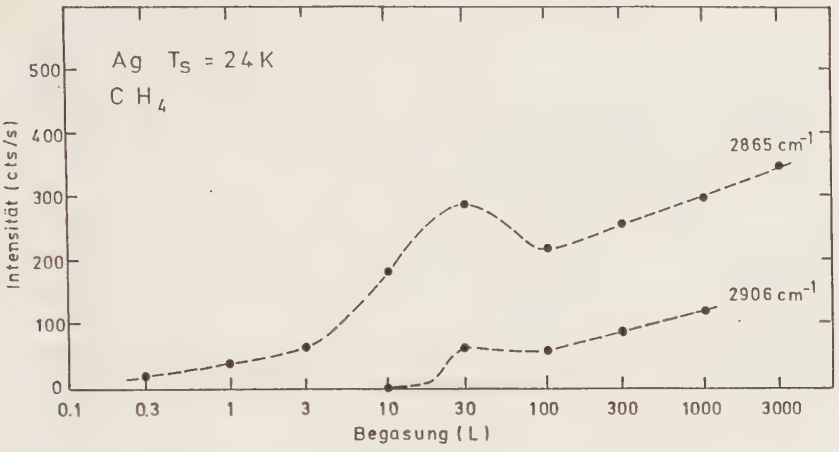


Bild 41: Begasungsabhängigkeit der C-H-Moden des Methan für den Silberfilm aus Bild 40.

wird, die mit der Begasung kontinuierlich zunimmt. Diese Linie ist ihrer Frequenz nach der v1 des physisorbierten Methan zuzuordnen, die im SER-Spektrum erst bei 30L Begasung detektierbar wird. Dies zeigt, daß für die Verstärkung des Ramansignales der direkte Kontakt des adsorbierten Moleküles mit der SERS-aktiven Oberfläche zumindest für das Auftreten der besonders verstärkten Linien der chemisorbierten Spezies notwendig ist. In einem weiteren Experiment wurde ein bei 21K niedergeschlagener Silberfilm mit 110L$_{eqv.}$ Xe begast, auf 80K aufgewärmt und nach dem Abkühlen auf 21K mit Methan begast. Nach einem Aufwärmen auf 80K sind die Mono- und Multilagen von Xe bereits desorbiert / 32/,so daß nur noch das Xe, das an Oberflächendefekten adsorbiert ist, auf dem Silberfilm zurückbleibt. Das Ergebnis zeigt Bild 43, wieder im Vergleich zu der Messung auf dem Silberfilm ohne Xe. Die Kurven zeigen für die Linie bei 2906 Welenzahlen mehr Intensität als für die Probe ohne Xe, während die Linie bei 2880 Wellenzahlen die gleiche Intensität zeigt. Da zwei Silberfilme aus unterschiedlichen Experimenten nicht gleich sein können, ist nur das Verhältnis der Linienintensitäten für chemisor-

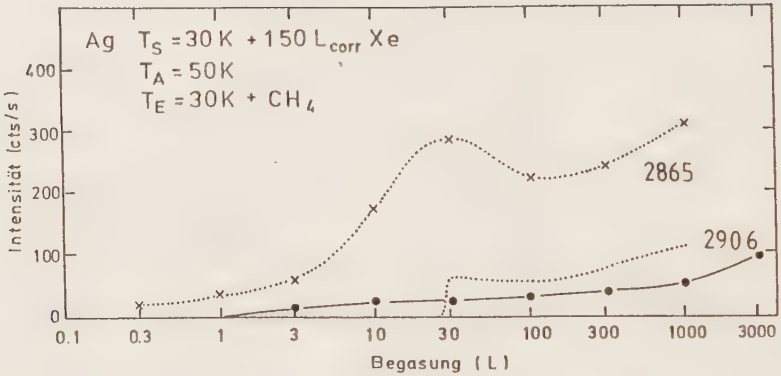


Bild 42: Begasungsabhängigkeit des Methan von einem mit 150L Xe vorbelegten und nach der Xe-Begasung auf 50K angewärmten Silberfilmes (Tm=21K) im Vergleich zur Abhängigkeit des kalt niedergeschlagenen Filmes aus Bild 41 (punktiert).

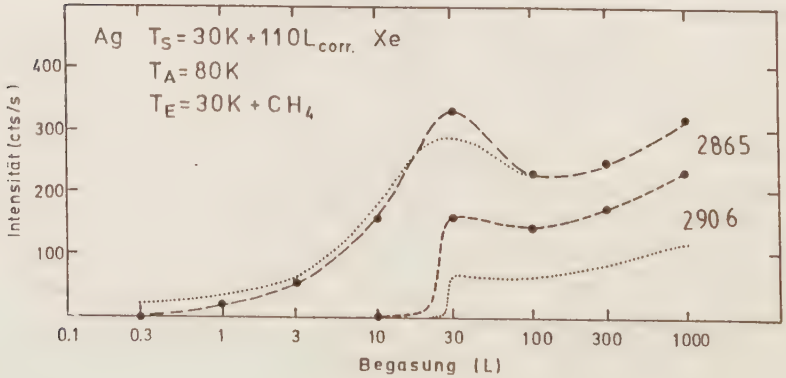


Bild 43: Begasungsabhängigkeit des Methan von einem mit 110L Xe vobelegten und nach der Xe-Begasung auf 80K angewärmten Silberfilmes (Tm=21K) wieder im Vergleich zu den Werten des Filmes aus Bild 41 (punktiert).

biertes und physisorbiertes Methan des jeweiligen Filmes maßgebend. Auch für dieses Experiment zeigt sich der Trend, daß eine Blockierung von bestimmten lokalen Plätzen an der SERS-aktiven Oberfläche einen Einfluß auf das SERS-Signal hat. Daß die Oberflächenstruktur der kalt niedergeschlagenen Silberfilme ausschlaggebend für die erzielte Verstärkung ist, zeigt der Vergleich zwischen einem bei 253K niedergeschlagenen und anschließend sofort auf 30K abgekühlten und einem bei 30K niedergeschlagenem Silberfilm, die sich nebeneinander auf dem Cu-Probenhalter befanden und gleichzeitig bei 30K begast und deren Ramanspektren abwechselnd aufgenommen wurden. Die Abhängigkeit der Ramanintensitäten von der Begasung ist in Bild 44 aufgetragen.

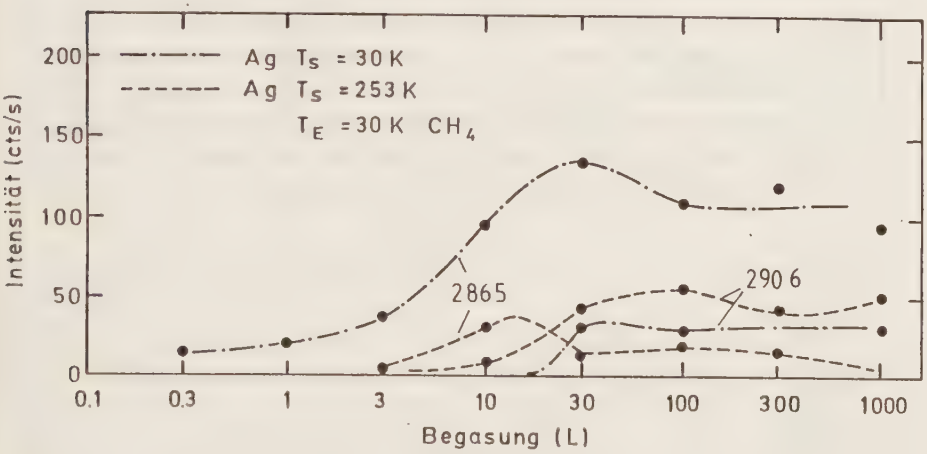


Bild 44. Begasungsabhängigkeit zweier Silberfilme (strichpunktiert Ts=30K und gestrichelt für Ts=253K) für Methan bei Tm=30K.

Wieder zeigt sich, daß der kalt niedergeschlagene Film eine deutlich höhere Konzentration an SERS-aktiven Plätzen bietet, als der bei höheren Temperaturen präparierte Film. Das Signal der Linie des chemisorbierten Methan sättigt für den kalt niedergeschlagenen Film bei 30L. Der bei 253K präparierte Film zeigt die Sättigung schon bei etwa 10L. Außerdem ist das Signal des physisorbierten Methans für den zweiten Film deutlich intensiver. Da Methan kein Affinitätsniveau im Bereich der Laserenegie oberhalb der Fermienergie besitzt, und deshalb ein resonanter Charge-

Transfer nicht möglich ist, andererseits aber die Blockierung durch Xe zu lokal auf atomare Plätze beschränkt ist, kann auch die Verstärkung des Ramansignales von Methan auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen nicht allein durch ein klassisches Modell beschrieben werden. Die Ergebnisse aus dem Vergleich des bei 253K niedergeschlagenen Filmes mit dem bei 30K präparierten zeigt ein ähnliches Bild wie das aus der Xe-Begasung gewonnene. Auch der bei 253K niedergeschlagene Film zeigt noch eine Verstärkung des Ramanstreulichtes, wenn sie auch schwächer ist als für 30K Filme.

Äthan

Ein weiterer untersuchter ungesättigter Kohlenwasserstoff ist Äthan. In Bild 45 ist ein Übersichtsspektrum für 300L Äthan auf einem kalt niedergeschlagenen Silberfilm gezeigt. Bild 46 zeigt die Begasungsabhängigkeit für die einzelnen Moden. Wieder ist ersichtlich, daß die Auswahlregeln für IR- und Ramanspektroskopie außerkraft gesetzt sind. Die Linie bei 298 Wellenzahlen ist vermutlich ähnlich wie beim Benzol eine stumme Mode (v4). Wie schon

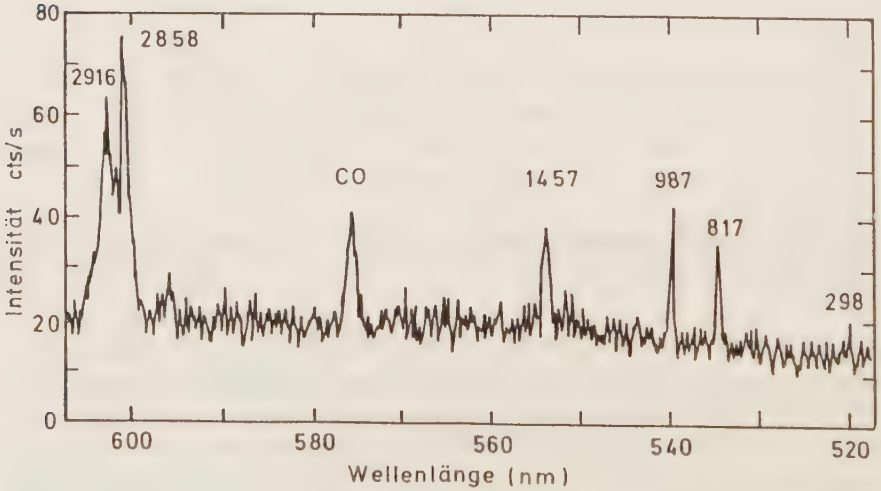


Bild 45: Übersichtsspektrum eines bei 30K mit 300L Äthan begasten kalt niedergeschlagenen Silberfilmes.

im Kapitel über den Sauerstoff gezeigt, lassen sich alle Moden des SERS-Signales des Äthylens durch atomaren Sauerstoff löschen,

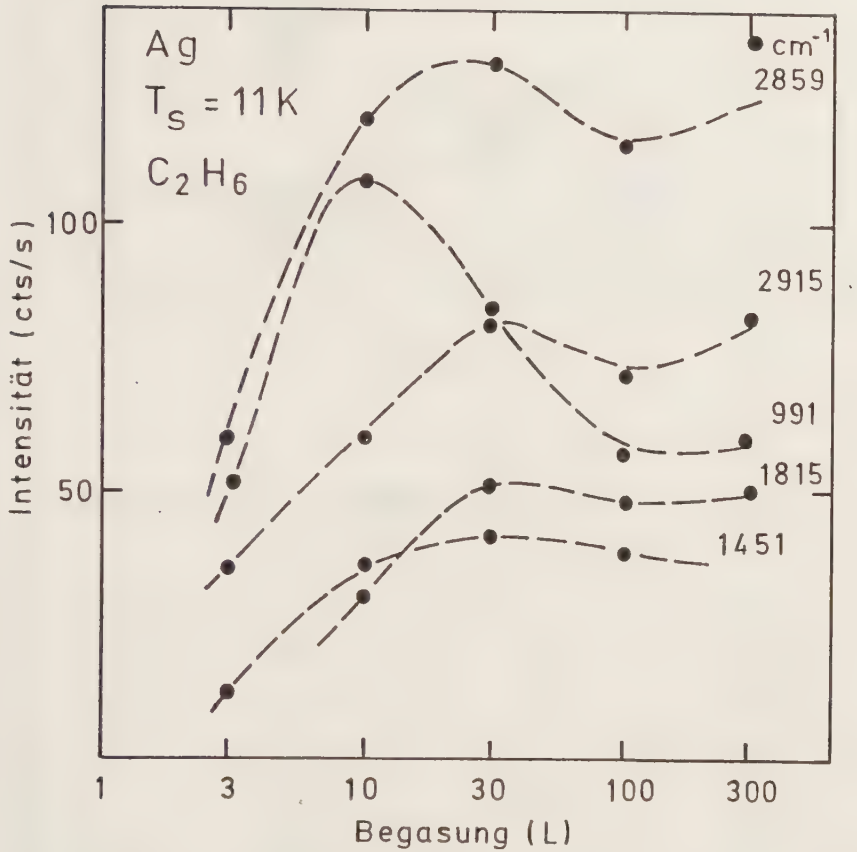
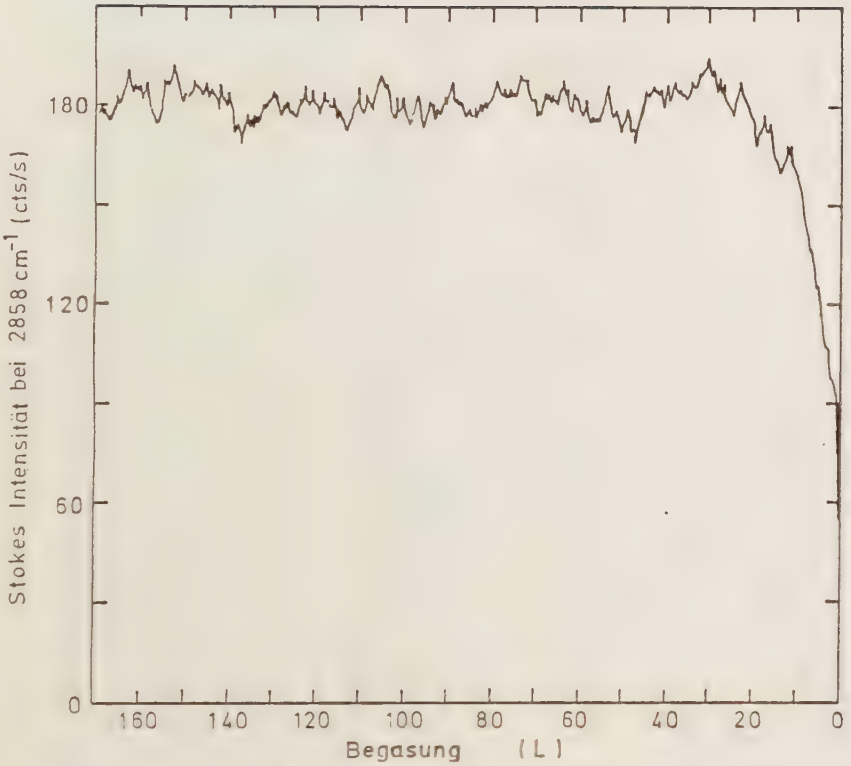


Bild 46: Begasungsabhängigkeit der einzelnen Äthan-Moden für einen Silberfilm mit Ts=11K.

was als Hinweis auf einen nicht-klassischen Verstärkungsmechanismus zu werten war. Das gleiche Ergebnis wird für Äthan gefunden, dessen SERS-Linien sich ebenfalls durch Zugabe von atomarem Sauerstoff (der sich an den Defekten des kalt niedergeschlagenen Silberfilmes bildet) löschen. Für Äthan wurde auf die gleiche Weise wie für das CO die Verstärkung des Ramansignales von der kalt niedergeschlagenen Siberoberfläche durch den Vergleich der Intensitäten für das Signal aus dicken Äthanschichten und dem verstärkten Signal aus der ersten Lage von SERS-aktiven



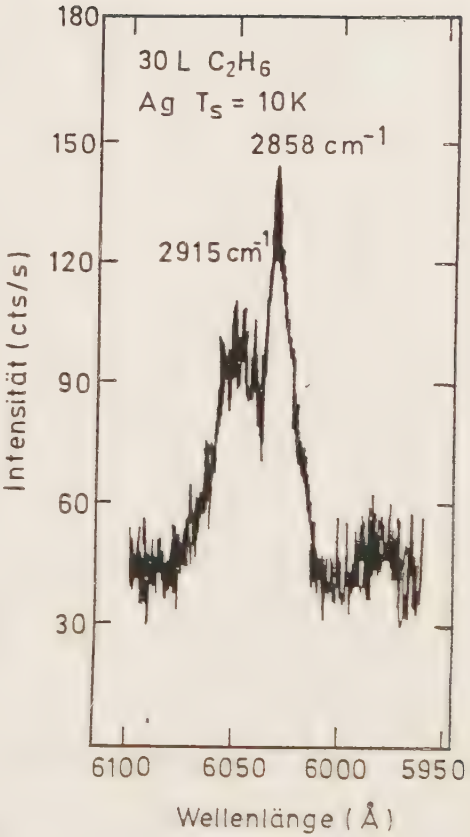
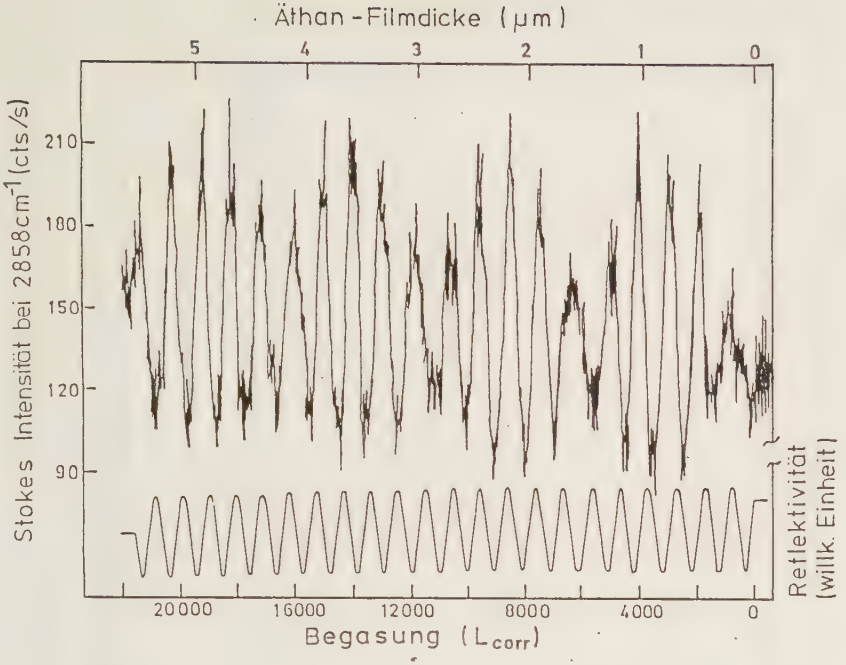


Bild 47a: Sättigung der Ramanintensität der Mode bei 2881cm^{-1} auf einem bei 11K präparierten und begasten Silberfilm.
Bild 47b: Ramanspektrum der C-H-Moden nach 30L Äthanbegasung (11K)



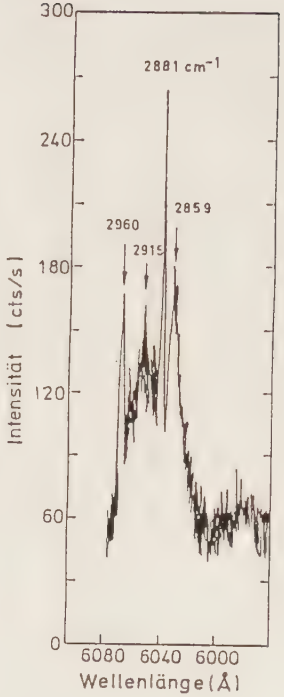


Bild 48a: Entwicklung des Ramansignales gegenüber der Reflektivität bei 632,8nm und der Äthanfilmdicke der Probe aus Bild 47. Experimenteller Aufbau wie in Bild 36 skizziert.

Bild 48b: Ramanspektrum am Ende der Begasung von 22000L Äthan.

Silberfilmen bestimmt. Dies wurde für kalt niedergeschlagene und für bei Raumtemperatur präparierte Filme durchgeführt. Um den Einfluß des atomaren Sauerstoffes auf die Verstärkung zu untersuchen, wurde auch ein bei 10K mit Sauerstoff vorbelegter Film untersucht und die Ramanintensität sowohl für die Oberflächenspezies als auch für das Signal aus der dicken Äthanschicht gemessen. Es wurde die während des Aufwachsens der Äthanschicht durch Interferenzen modulierte Reflektivität gegenüber der jeweiligen Ramanintensität gemessen. In Bild 47 ist die Zunahme der Intensität der Mode bei 2858 Wellenzahlen während der ersten 170L aufgetragen. Für einen bei 10K hergestellten Film zeigt Bild 48 die Entwicklung für Begasungen bis 22000L. Bild 48b zeigt das im Anschluß an die Begasung erhaltene Spektrum im Bereich der C-H-Moden. Bild 49 zeigt das Ergebnis für einen SERS-inaktiven bei

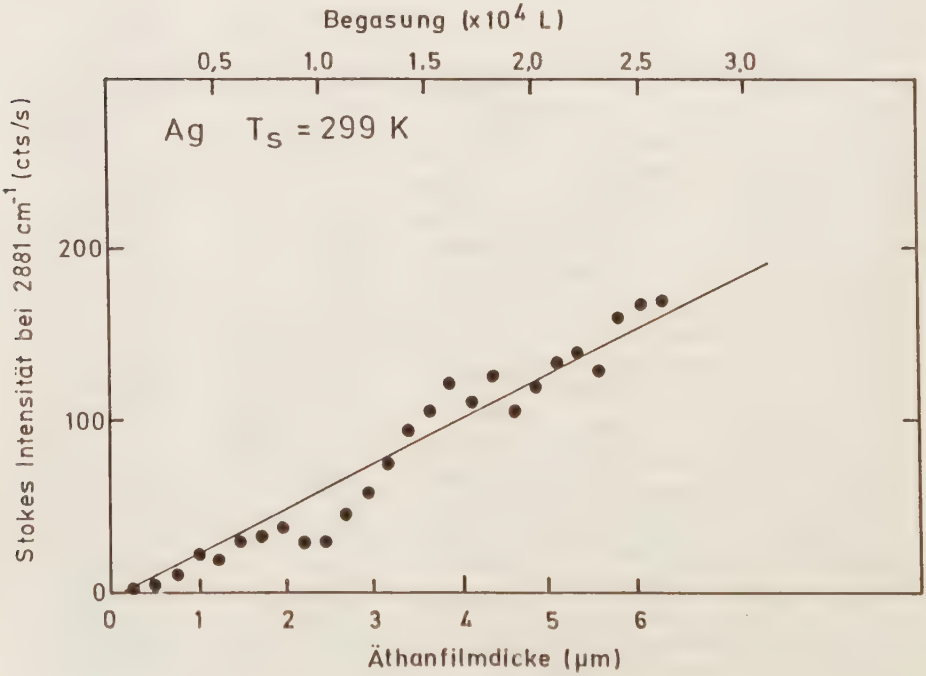


Bild 49:Begasungsabhängigkeit der Äthan-Mode bei 2878cm^{-1} für einen bei 299K niedergeschlagenen Silberfilm.

299K präparierten Film. Im Ramanspektrum nach der Begasung sind dementsprechend auch nur die Moden des festen Äthan meßbar. Ein

oberflächenverstärktes Signal, das sich durch frequenzverschobene Linien auf dem kalt niedergeschlagenen Film äußerte, wird nicht gefunden. Führt man diese Experimente an kalt niedergeschlagenen Filmen durch, die vor der Äthanbegasung mit 10L Sauerstoff belegt wurden, findet man, wie aus dem Kapitel über den Sauerstoff beschriebenem Experiment (Bild 15) zu erwarten war, keine oberflächenverstärkten Ramanlinien. In Bild 50 ist die Messung für die Bulk-Äthanlinie bei 2881 Wellenzahlen auf einem derartig behandelten Film wiedergegeben. Die Zunahme des Ramansignales ist sogar auf dem rauhen mit Sauerstoff vorbelegten Film um etwa einen Faktor 4 geringer als auf einem ausgeheilten bei Raumtemperatur präparierten Film.

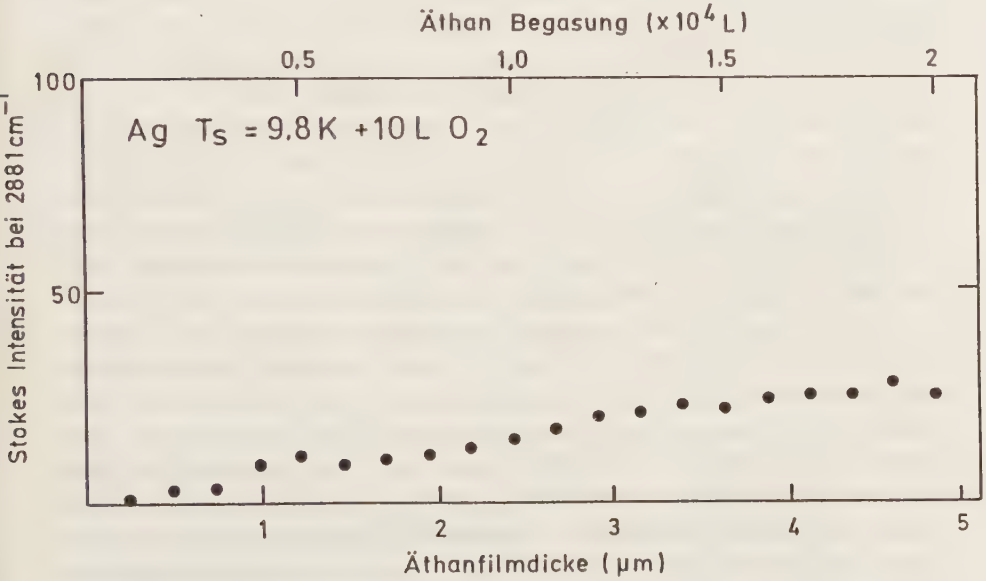


Bild 50: Begasungsabhängigkeit der Äthan-Mode bei 2878cm^{-1} für einen bei 10K niedergeschlagenen und mit 10L Sauerstoff vorbelegten Silberfilm.

Die Verstärkung für die Äthanmoleküle, deren C-H-Mode bei 2859 Wellenzahlen liegt, kann wie für das CO abgeschätzt werden. Das Verhältnis der integrierten Linienintensitäten der SERS-Mode bei 2859cm^{-1} und der zugehörigen Mode des festen Äthan bei 2881cm^{-1} beträgt nach 22000L Begasung 4,7. Aus den Steigungen der Begasungsabhängigkeiten der Moden (Bild 47 und Bild 49) findet man

für die SERS-Mode den Wert 9 und für die Bulk-Mode den Wert 0,007. Die Halbwertsbreiten betragen für die SERS-Linie 27,8cm^{-1} und für die Ramanlinie des festen Äthan 5,2cm^{-1}. Daraus ergibt sich für Äthan eine Verstärkung von $6 \cdot 10^4$ im Vergleich zu $1{,}1 \cdot 10^7$ für CO, also mehr als 2 Größenordnungen weniger. Diese 2-3 Grössenordnungen lassen sich nun als den durch den resonanten Charge-Transfer für das CO bewirkten Beitrag, in Einklang mit der Rechnung von Ueba / 56/, verstehen. Wird nun noch die Abnahme des SERS-Signales durch die Sauerstoffbegasung (Bild 15) von 10L um einen Faktor 30 in Betracht gezogen, würde für eine elektromagnetische Verstärkung maximal ein Faktor 200 in Betracht kommen. Ein Effekt, wie von Seki /103/ berichtet, daß SERS erst nach einem leichten Aufheizen des mit Pyridin begasten Filmes beobachtet wird (cold anneal, siehe auch /105/), tritt für Äthan nicht auf. Die Desorptionstemperatur des physisorbierten Äthan liegt um 60K. In den Begasungsabhängigkeiten (Bild 11 und 46) wird dabei für die 30K und die 10K Messung kein qualitativer Unterschied gefunden. Dies hat eine gewisse Bedeutung für einige klassische Modelle, die nach dem Entdecken der Porosität der SERS-aktiven Filme aufkamen. Seki betrachtete dabei die Hohlräume in den Filmen als Gesamtheit für die SERS-Aktivität wirksam, wie es auch Kerker in einer Rechnung dadurch nachvollzog /104/, daß er nicht eine leitend Kugel und ihre Dipolanregungen in einer dielektrischen Umgebung betrachtete, sondern einen kugelförmigen dielektrischen Hohlraum in einem leitenden Medium, was im Prinzip nach dem gleichen Formalismus zu behandeln ist. Nach dem Adatommodell sind nun aber nicht die Hohlräume in den Filmen als Gesamtheit die SERS-aktiven Plätze, sondern die in ihnen enthaltenen atomaren Rauhigkeiten. Für Äthan scheint die Mobilität des Moleküls jedenfalls noch ausreichend zu sein, um diese Rauhigkeiten zu erreichen.

Äethylen

Da bei Temperaturen von 120K, bei denen Pockrand und Kapusta / 98/,/ 97/ ihre Messungen durchgeführt hatten, keine Adsorption außer an Plätzen atomarer Rauhigkeit, zum Beispiel in den Porositäten, stattfindet (die Multilage desorbiert bei 65K, die Desorption aus den Porositäten findet jedoch erst bei 120-200K statt),

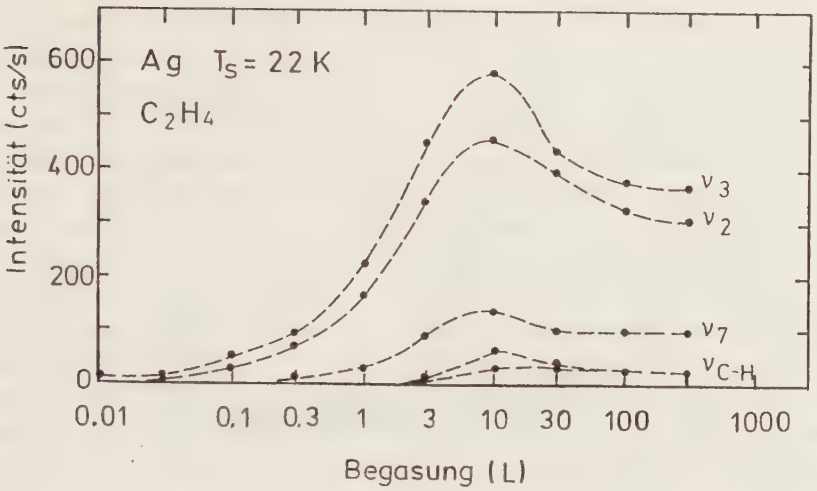


Bild 51: Begasungsabhängigkeit des Äthylen für einen bei 22K niedergeschlagenen Silberfilm.

wurden mit Äethylen auch Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Den Verlust des SERS-Signales fand Pockrand für die Scheren- und C=C-Streckmode erst bei etwa 250K. Für die C-H-Moden ist von Pockrand keine Begasungsabhängigkeit aufgenommen worden. In Bild 51 sind die Begasungsabhängigkeiten für einen bei 22K präparierten Film aufgetragen. Die maximale SERS-Intensität wird, auch wenn man den Röhrenfaktor für die gasartabhängige Druckanzeige des Ionisationsmanometers berücksichtigt /106/, deutlich früher erreicht als für Äthan oder Methan. Die Intensität der C-H-Moden liegt dagegen in der gleichen Größenordnung wie beim Äthan. Ein wesentlicher Unterschied zu Pockrands Messungen ist das Auftreten von Linien des physisorbierten Äthylens, die bei höheren Begasungen, ähnlich wie für das Pyridin gefunden /107/, beobachtet werden. Diese Linien werden für Begasungen ab etwa 10L sichtbar. In Bild 52 ist die Entwicklung der Ramanlinien des physisorbierten Äthylens in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur des Silberfilmes im Vergleich zu den SERS-Linien zu sehen. Mit zunehmender Präparationstemperatur des Silberfilmes nimmt die Intensität der Linie des physisorbierten Äthylens im Vergleich zu der des chemisorbierten zu. Dies kann einerseits bedeuten, daß die Konzentration der SERS-aktiven Plätze mit zunehmender Präparationstemperatur für das Äthylen abnimmt, oder daß die optischen

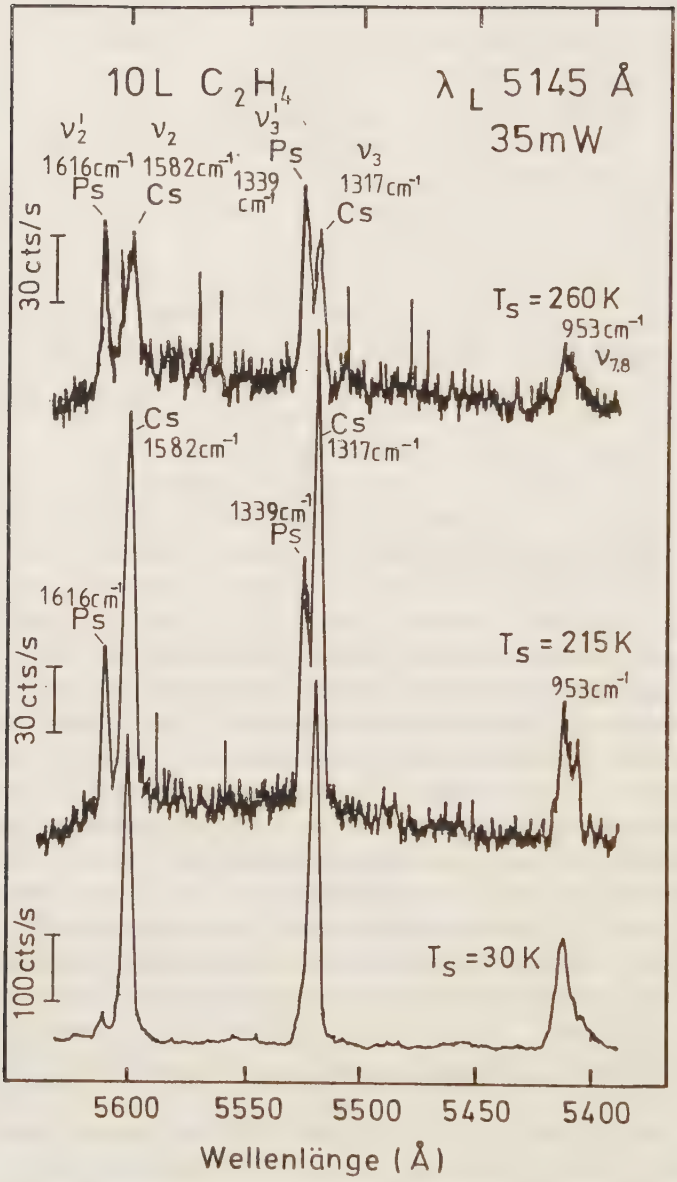


Bild 52: Ramanspektren des Äthylen für 10L Begasung von bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagenen Silberfilmen.
PS: Physisorbiertes Äthylen, CS: Chemisorbiertes Äthylen.

Konstanten der Filme sich so verbessern, daß Anregungen von oberflächenplasmonartigen Resonanzen zur elektromagnetischen Feldverstärkung wahrscheinlicher werden. Diese zweite Vermutung muß aber zumindest zum Teil revidiert werden, da sich auch auf einem bei höheren Temperaturen niedergeschlagenen SERS-aktiven Film das Äthylen Signal durch Sauerstoff bei 30K erniedrigen läßt. Dies geschieht sowohl für die Linien des chemisorbierten als auch für die des physisorbierten Äthylens. In Bild 53 ist die Änderung der Intensitäten mit zunehmender Sauerstoffbegasung für einen bei 215K präparierten und bei 30K mit 10L Äthylen vorbelegten Film aufgetragen. In Bild 54 ist die Begasungsabhängigkeit für einen einen bei 260K niedergeschlagenen und bei 24K mit Äthylen begasten Silberfilm wiedergegeben. Die gestrichenen Modenangaben beziehen sich dabei auf die Linien des physisorbierten Äthylens.

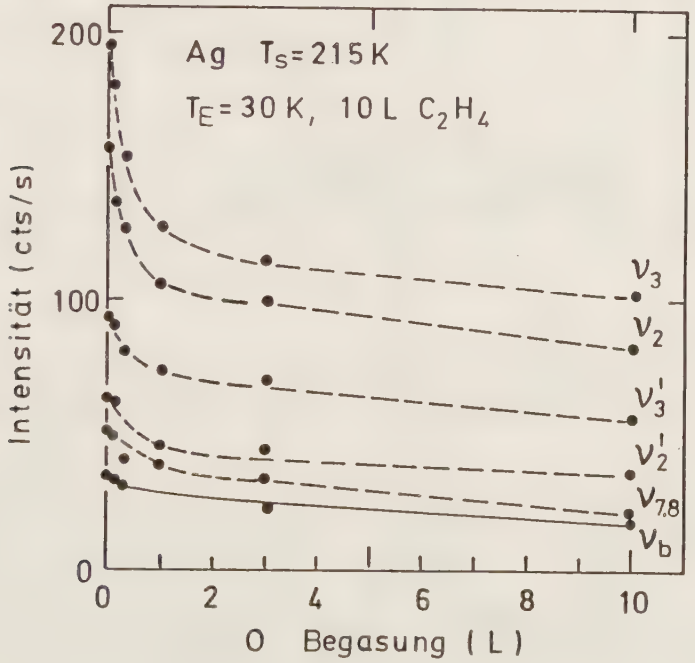


Bild 53: Abnahme der SERS-Intensität der Äthylen-Moden eines bei 215K niedergeschlagenen Silberfilmes, der bei 30K mit Sauerstoff nachbegast wurde.

In Bild 53 war die Entwicklung der Moden des chemisorbierten und physisorbierten Äthylens in Abhängigkeit von der Präparationstem-

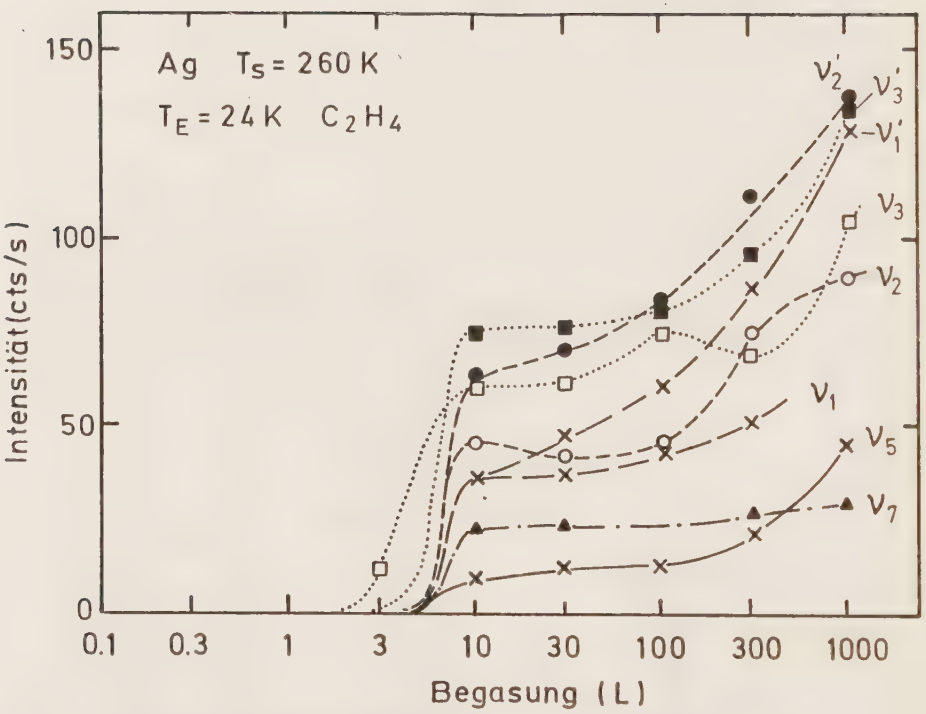


Bild 54: Bedeckungsabhängigkeit der einzelnen SERS-Moden des chemisorbierten (CS) und physisorbierten (PS) Äthylens eines bei 260K niedergeschlagenen Silberfilmes bei einer Begasungstemperatur von 24K.

peratur der Silberschicht gezeigt worden. Aus der Begasungsabhängigkeit des Ts=260K-Filmes in Bild 54 ist zu entnehmen, daß sich mit zunehmender Begasung das Ramanspektrum des gasförmigen Äthylens zeigt, und zwar schon in einem Begasungsbereich, in dem der Ts=22K-Film (Bild 51) nur die Linien des chemisorbierten Äthylens zeigte. In Bild 54 ist die C-H-Mode sehr schnell die intensivste Linie und auch die Moden des physisorbierten Äthylens dominieren. Dies kann als Übergang von der resonanten Charge-Transfer-Anregung des kalt niedergeschlagenen Filmes zu einer Anregung die nicht mehr in das Affinitätsniveau des chemisorbierten Äthylens sondern zu einer Anregung von nahe dem Defekt adsorbiertem Äthylens führt, daß durch eine nicht resonante Elek-

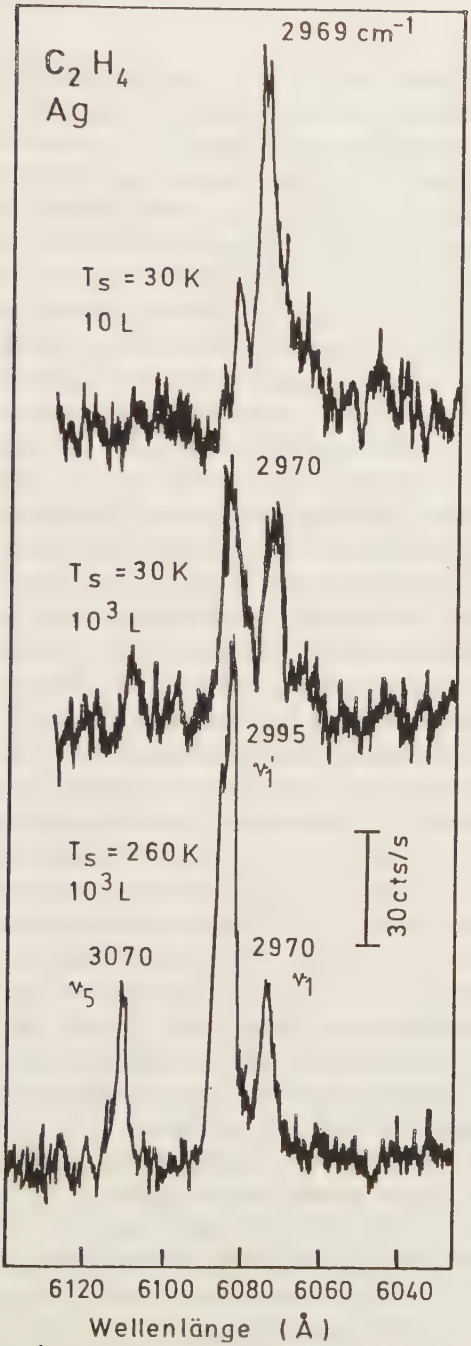


Bild 55: Ramanspektren des Äthylenes im Bereich der C-H-Moden von einem 30K-Film (10L, 10^{3}L) und dem 260K-Film aus Bild 54 nach 10^{3}L.

tronenstreuung, ähnlich der Impactstreuung /114//123/ bei EELS, gedeutet werden kann (siehe Diskussion). Der bei höheren Temperaturen niedergeschlagene Film hat weniger Stellen atomarer Rauhigkeit, die die e-h-Paaranregung und zugleich einen resonanten Charge-Transfer ermöglichen, dafür werden die optischen Konstanten "besser" und die freie Weglänge von angeregten Elektronen nimmt zu. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß ein heißes Elektron mit einem nicht unmittelbar an dem atomaren Defekt der Silberoberfläche adsorbierten Äthylen Molekül stößt zu. Dies würde einen graduellen Übergang von der resonanten C-T-Anregung zum nicht resonanten Impact-Prozeß bedeuten. Die Verstärkung ergibt sich dann aus dem für die Elektronenstreuung wesentlich größeren Wirkungsquerschnitt /111/. Auf den bei höheren Temperaturen präparierten Filmen sind dann also weniger Plätze atomarer Rauhigkeit vorhanden, dafür können auch Moleküle angeregt werden die nicht in unmittelbarer Nähe des Defektes adsorbiert sind und durch ihre schwächere Bindung an die Oberfläche das Affinitätsniveau nicht in der "richtigen" energetischen Position haben, um resonant angeregt zu werden. Durch die "besseren" optischen Konstanten des bei höheren Temperaturen niedergeschlagenen Silberfilmes kann auch die klassische elektromagnetische Verstärkung zur Wirkung kommen. In der Arbeit von Grimzewski et al. /42/ war ja zu sehen, daß der ausheilende Film erst Rauhigkeiten zeigte, wie sie in den klassischen Modellen für SERS angenommen werden. In Bild 55 ist das Verhalten der C-H-Moden in Abhängigkeit von der Aufwärmtemperatur gezeigt. Der kalt niedergeschlagene Silberfilm zeigt bei 10^{-5}L Äthylenbegasung ein gänzlich anderes Ramanspektrum als der auf 260K angewärmte und zur Begasung wieder abgekühlte Film. Wieder ist der Übergang von der resonanten Streuung am Affinitätsniveau des Äthylens auf dem 30K-Film zur nichtresonanten "Impactstreuung" an einer σ^*-Resonanz für den angewärmten Film zu erkennen.

Auch für einen derartigen Film läßt sich die Ramanintensität durch Zugabe von Sauerstoff bei 30K verringern. Allerdings nehmen die Intensitäten nicht in dem Maße ab, wie es für die kalt niedergeschlagenen Filme (Bild 16) gefunden wurde. Trotzdem sind auch auf den bei höheren Temperaturen niedergeschlagenen Filmen noch Plätze atomarer Dimension vorhanden, die den Sauerstoff in die Spezies dissoziieren lassen, die das SERS-Signal vermindert. Die Abnahme der Intensität im bereich der C-H-Moden ist aller-

dings geringer als für die übrigen Moden. Überhaupt ist das Intensitätsverhältnis der Äthylen-SERS-Linien im Vergleich zu den Gasphasenwerten interessant. In der Gasphase sind die C-H-Moden die intensivsten Linien. Vergleicht man nun diese Intensitätsverhältnisse mit denen aus EELS-Messungen in der Shape-Resonanz, /111/ findet man fast exakt die gleichen Werte wie für die SER-Spektren von kalt niedergeschlagenen Filmen /112/. Dies läßt sich im Rahmen des Charge-Transfer-Modelles einleuchtend erklären. Das Affinitätsniveau des auf kalt niedergeschlagenen Silberfilmen adsorbierten Äthylens liegt nach den Messungen von Schmeißer etwa 2,8eV oberhalb der Fermienergie des Silbers und entspricht der $b_{2g}\pi^*$ Resonanz bei 1,8eV oberhalb des Vakuumniveaus im freien Äthylen. Dieses Niveau ist antibindend bezüglich der C=C-Bindung. Ein Elektron, das das Molekül in dieser Resonanz anregt, sollte vornehmlich Moden mit C=C-Charakter anregen / 49/. Dies wären die v2,v3 und die v7, welche im freien Molekül IR-aktiv sind. Die Zuordnung dieser Linie ist in den SER-Spektren aber nicht ganz eindeutig, da sich in diesem Frequenzbereich auch die v8 befindet. Man beobachtet auch, daß die SERS-Linie in diesem Bereich relativ breit ist und auf der niederenergetischen Seite eine Schulter aufweist (Bild 52). Aufgrund der Tatsache, daß man mit SERS in der Regel auch IR-Moden beobachtet und den vorgenannten Feststel lungen, kann aber davon ausgehen, daß an der Linie bei 948cm^{-1} beide Moden beteiligt sind.

Diskussion

Es erhebt sich nun die Frage, woher die unterschiedlich hohen Verstärkungen für die Kohlenwasserstoffe und CO stammen. Aus den EELS- Messungen von Schmeißer et al. und den IPES-Resultaten von Otto et al. ist zu erwarten, daß für CO, Äthylen, Pyridin und eventuell Stickstoff ein mit der Laserphotonenenergie anregbarer resonanter Charge-Transfer von Silberzuständen in das Affinitätsniveau der Adsorbate den Ramanwirkungsquerschnitt um mehrere Größenordnungen erhöht. Die verblüffend ähnlichen Linienintensitäten für Äthylen, gemessen mit SERS und EELS in der π^*-Shape-Resonanz, sind dafür ein weiteres starkes Indiz /111/. Daß für die Verstärkung des Ramansignales die alleinige Anwesenheit des Affinitätsniveaus in der richtigen energetischen Position nicht al-

lein entscheidend ist, zeigen die Einkristallmessungen mit Pyridin / 59/, / 61/. Die atomare Rauhigkeit der Metallunterlage ist für die Kopplung der Laserphotonen an die e-h-Paaranregungen notwendige Bedingung. Aus dem Vergleich der Verstärkungen für CO und Äthan bleibt aber nur ein Faktor von nicht ganz drei Größenordnungen an zusätzlicher Verstärkung für das CO an diesen speziellen SERS-aktiven Plätzen. Diesen Wert fand auch Ueba in seiner Rechnung für einen etwas vereinfachten Charge-Transfer-Mechanismus ausgehend von schmalen Defektzuständen des Metalles /56/. Da aber Methan und Äthan sicher kein Affinitätsniveau für einen derartigen Prozeß haben, trotzdem aber eine Verstärkung von $6 \cdot 10^4$ für Äthan gefunden wurde, kann auch für CO das Adatommodell nicht die gesamte Verstärkung von mehr als sieben Größenordnungen erklären. Weil aber die Ramanintensität um mindestens einen Faktor 30 durch die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff an den SERS-aktiven Plätzen erniedrigt wird, kann ein elektromagnetisches Verstärkungsmodell nicht die gesamte Verstärkung von etwa $6 \cdot 10^4$ für Äthan erklären. Allenfalls ist ein Faktor 200 für die Verstärkung durch eine Anregung von oberflächenplasmonartigen Dipolresonanzen in den supraatomaren Rauhigkeiten der Silberoberfläche einzuräumen. Da durch den atomaren Sauerstoff sämtliche im Ramanspektrum beobachteten Strukturen der kalt niedergeschlagenen Filme (Ausnahme: CN^- und der atomare Sauerstoff selbst; s.u.) abgeschwächt werden, muß die Wirkung des atomaren Sauerstoffes sich auf einen Punkt konzentrieren, der allen diesen Strukturen, wie den Phononenlinien, dem inelastischen Untergrund und den Ramanlinien von resonant oder nicht resonant verstärkten Molekülen, gemein ist. Dies wäre die durch das Adatommodell postulierte Erzeugung von Elektron-Loch Paaren durch das Laserphoton an atomaren Defekten.

Daß in Photoemissionsexperimenten an kalt niedergeschlagenen Silberfilmen der atomare Sauerstoff, der das SERS-Signal löscht, nicht eindeutig /68/ nachgewiesen wurde, liegt einmal an der geringen Konzentration des bei den tiefen Temperaturen dissoziierenden Sauerstoffes, zum anderen an der porösen Struktur der kalt niedergeschlagenen Filme, die die Beobachtung durch Elektronenspektroskopien wegen der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen erschwert. Auf der anderen Seite hat das Dicyan-Experiment gezeigt, daß es Schwingungen von Molekülen gibt, die sich nicht auslöschen lassen. In diesem Fall waren es die Schwin-

gungen des CN^-, daß nach den Beobachtungen von Billmann /113/ nicht durch ein Elektron aus den Silberdefektzuständen resonant angeregt wird, sondern sein äußeres Elektron unterhalb des Fermiveaus resonant in Zustände des Silbers oberhalb der Fermienergie, zum Beispiel die unbesetzten Silber 5s-Defektzustände, anregen läßt. Daher kann man schließen, daß der atomare Sauerstoff aus den SERS-aktiven Oberflächendefektatomen Elektronen aus den 5s-Niveaus abzieht, und so die Anregungswahrscheinlichkeit für den SERS-Prozeß nach dem Adatommodell verringert. Anzumerken bleibt noch der Umstand, daß der atomare Sauerstoff noch im SERS-Spektrum sichtbar bleibt. Dies ist wiederum ein Indiz dafür, daß wie im Falle des CN^- dort ein Streuprozeß aus besetzten, energetisch günstig gelegenen Adsorbatniveaus in Silberdefektzustände oberhalb von E_F stattfindet, und so der atomare Sauerstoff sich selbst sein SERS-Signal nicht abschwächen kann.

McIntosh et al. /124/ fanden analog zum hier beschriebenen Löschen von SERS-Signalen durch atomaren Sauerstoff die Löschung der Absorption von Äthylen-Silber Komplexen in Ar-Matrix-Isolationsexperimenten, wenn sie Sauerstoff zugaben. Die Absorption wurde Charge-Transfer-Übergängen aus Ag-5s Niveaus in das Affinitätsniveau des Äthylens zugeschrieben. Die Löschung der Absorption wurde durch einen Abzug von Elektronen aus den Ag-5s Niveaus durch den Sauerstoff erklärt.

Aus EELS-Messungen weiß man, daß es neben der langreichweitigen Dipolstreuung, bei der die Elektronen nahe der Spiegelrichtung gestreut werden, auch eine weitere Streuart, die sogenannte Impactstreuung, mit größeren Impulsüberträgen gibt, bei der die anregenden Elektronen an den Molekülorbitalen gestreut werden /114/,/123/. Die Anregungswahrscheinlichkeit für die Impactstreuung ist geringer als die der Dipolstreuung. Für bestimmte Strahlenergien gibt es, abhängig vom Streuer und seinen unbesetzten Zuständen, resonante Anregungen, unter anderem die sogenannten Shape-Resonanzen, bei denen das anregende Elektron mit der passenden Primärenergie sich in niederenergetischen negativen Ionenzuständen des Moleküls befindet. Bei höheren Energien nimmt die Lebensdauer dieser Zustände ab, und die Resonanzen sind weniger stark ausgeprägt. Liegt die Anregungsenergie zwischen solchen Zuständen, geht zwar der Wirkungsquerschnitt zurück, aber trotzdem erfolgt die Streuung an den inneren Potentialen des Adsorbates.

Dies würde die Beobachtung von SER-Spektren der gesättigten Kohlenwasserstoffe erklären. Ein an den quasiatomaren 5s Silberdefektzuständen erzeugtes Elektron wird dann inelastisch an den σ^*-Resonanzen der Moleküle gestreut. Diese Resonanzen sind kurzlebiger als die π^*-Resonanzen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Bei der Anregung der σ^*-Resonanzen geht auch die Modenspezifität der Anregung verloren, so daß auch die C-H-Moden der Moleküle mit zu den Gasphasenspektren vergleichbaren Intensitäten gemessen werden /111/. Trotzdem kann die IR- Ramanauswahlregel weiterhin durch die Elektronenstoßanregung relaxiert sein. Diese Vorstellungen können auch den in / 15/ vorgeschlagenen Proximity-Effekt erklären, der für physisorbierte Moleküle in der unmittelbaren Nähe eines SERS-aktiven Platzes wirken soll. Elektronen haben in allen hochreflektierenden Metallen wie Silber oder den Alkalimetallen relativ große freie Weglängen. Die damit verbundenen optischen Konstanten wurden ja gerade von den Vertretern der klassischen Verstärkungsmodelle als Grundlage ihrer Modelle herangezogen. Dies wurde dadurch unterstützt, daß SERS auf Übergangsmetallen mit nicht abgeschlossener d-Schale lange Zeit nicht eindeutig nachgewiesen wurde, und daß Kupfer seine Oberflächenverstärkung verliert, wenn man mit Licht im Bereich der optischen d-Bandabsorption anregt /115/. Durch die größeren freien Weglängen sind auch Moleküle anregbar, die nicht direkt an den SERS-aktiven Plätzen gebunden sind, andererseits wird bei zu großer Entfernung des Moleküls von der Stelle, wo das e-h Paar erzeugt wurde, die strahlende Rekombination zur Emission des Stokes-Photons immer unwahrscheinlicher. Wiederum nehmen aber die freien Weglängen mit zunehmender Ausheiltemperatur der kalt niedergeschlagenen Filme auch zu, wie dies aus der Änderung der Reflektivität und Absorption der SERS-aktiven Filme während des Aufwärmens / 30/ zu erkennen ist. Die Verstärkung des Ramansignales von Adsorbaten würde sich für den vorgestellten nicht resonanten Streuprozeß dadurch ergeben, daß der Ramanstreuquerschnitt in der Größenordnung von $10^{-31}\,cm^2$ liegt, während die Streuquerschnitte für die Elektronenstreuung in der Größe der Molekülfläche liegen /111/. Da nicht jedes Elektron sein mit ihm erzeugtes Loch wiederfinden kann um strahlend zu einem Stokesphoton einer Molekülschwingung zu rekombinieren, dürfte dieser Prozeß vielleicht einen Faktor 100 zur Gesamtverstärkung des Ramansignales auf kalt niedergeschlagenen Filmen beitragen. Die

restlichen e-h-Paaranregungen tragen zum inelastischen Untergrund bei.

Inwieweit noch klassische Verstärkungsmechanismen zur Gesamtverstärkung für kalt niedergeschlagene Silberfilme beitragen, läßt sich nur aus den Äthanexperimenten mit einem Faktor von maximal 200 abschätzen. Aus dem Vergleich der Intensitäten für CO auf kalt niedergeschlagenen Filmen mit den Inselfilmen läßt sich keine quantitative Aussage machen. Wäre jedoch der klassische Anteil der Verstärkung für kalt niedergeschlagene Filme wesentlich größer als 200, würde die Linie des physisorbierten CO im Ramanspektrum schon bei niedrigeren Begasungen erkennbar sein. Andererseits werden die Linien der physisorbierten Moleküle für Äthylen oder Pyridin in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur der Silberfilme bei höheren Begasungen gefunden. Es ist nun fraglich, ob dies mit einer höheren nicht resonanten Verstärkung über die σ*-Anregungen zu erklären ist, oder ob durch das Aufwärmen die optischen Konstanten der Silberfilme sich verändert haben. Auf jeden Fall konnte gezeigt werden, daß auch diese Signale der physisorbierten Moleküle durch Zugabe von Sauerstoff bei tiefen Temperaturen vermindert werden konnte. Die Verminderung des Ramansignales ist auf den angewärmten Silberfilmen nicht so groß wie auf den kalt niedergeschlagenen Filmen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Bildung von "SERS-löschendem" atomarem Sauerstoff mit zunehmender Ausheiltemperatur der Filme zurückgeht. Dies zeigt auch die Zunahme des Ramansignales des physisorbierten Sauerstoffes von aufgewärmten Silberfilmen mit der Ausheiltemperatur.

Abschließende Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte experimentell gezeigt werden, daß SERS für kalt niedergeschlagene Silberfilme im wesentlichen durch das Vorhandensein atomarer Rauhigkeiten und den damit möglichen besonderen elektronischen Anregungen bestimmt wird. Effekte wie sie aus der Berechnung klassischer Feldverstärkungen durch oberflächenplasmonartige Resonanzen an supraatomaren Rauhigkeiten vorhergesagt werden, können nach den vorliegenden Messungen nur maximal einen Faktor 200 zur Gesamtverstärkung von, je nach Adsorbat mehr als sechs Größenordnungen beitragen. Eine Erklärung

für "chemische Effekte" (Löschen, unterschiedliche Verstärkungen für CO und Sauerstoff oder Äthan, kein SERS von Wasser in der elektrochemischen Zelle) können die klassischen Modelle nicht liefern. Auch sind die Rechnungen, die durch die Depolarisation des lokalen anregenden Feldes am Ort des Moleküls die Bedeckungsabhängigkeit des SERS-Signales beschreiben wollen, in der angegebenen einfachen Weise nicht mit den experimentellen Fakten in Einklang zu bringen. Vielmehr spielen bei den Bedeckungsabhängigkeiten die Adsorption und Wechselwirkung der Moleküle mit atomaren Rauhigkeiten der Metalloberfläche und deren besondere elektronische Struktur eine Rolle, die durch das Niederschlagen der Metallfilme auf eine gekühlte Unterlage entstehen. Es ist zu vermuten, daß diese speziellen SERS-aktiven Plätze bevorzugt in den Porositäten der kalt niedergeschlagenen Filme zu finden sind, da dort auch die Adsorptionsenergie erhöht ist. Für CO macht dies zum Beispiel einen Unterschied von 70K gegenüber der Monolage aus. Die Messung an der Ag(110)-Fläche hat gezeigt, daß für die erste Adsorbatlage auf atomar glatten Flächen keine nennenswerte Verstärkung zu finden ist, obwohl das Affinitätsniveau des Pyridins für einen resonanten Charge-Transfer günstig liegt. Dies zeigt die bestimmende Rolle der atomaren Rauhigkeiten spezieller Art wieder, die erst die Kopplung des eingestrahlten Photons an die e-h-Paaranregungen effizient ermöglicht. Die elektronische Struktur dieser atomaren Rauhigkeiten konnte bisher für Silberfilme nicht direkt als quasiatomarer 5s-Defektzustand nachgewiesen werden, sondern muß aus Analogie zu anderen Experimenten gefolgert werden.

Der Umstand, daß man mit SERS nur eine Minderheitenspezies von adsorbierten Molekülen an einer auch noch thermisch instabilen Oberfläche detektiert, wird oft als großes Manko für SERS als oberflächenanalytische Methode angesehen. Man möchte natürlich jedes beliebige Adsorbat auf den verschiedensten Oberflächen untersuchen können. Würden die klassischen elektromagnetischen Modelle für SERS zutreffen, wäre zumindest von der Adsorbatseite her einiges zu leisten.

Auf der anderen Seite bietet SERS die Möglichkeit über Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen auf rauhen Oberflächen, die in realiter ja häufiger anzutreffen sind als Einkristalle, mehr zu lernen. Das bedeutet, daß man bei dem Versuch SERS als eine derartige Wechselwirkung zu verstehen, wie sie das Adatommodell vorschlägt,

einen Einblick in die komplizierte mikroskopische Welt der Chemie und Physik an Oberflächen erhalten kann. Dies kann auch das Verständnis der Korrosion oder Katalyse positiv beeinflussen. Dabei ist dann die Frage nach der Größenordnung der Ramanverstärkung, wie sie sich auf die einzelnen Mechanismen verteilt sicherlich wichtig, wesentlich ist aber, daß bei der Beschäftigung mit dem Adatommodell und dem Charge-Transfer-Mechanismus positive Impulse für das Verständnis von gestörten Festkörperoberflächen ausgegangen sind.

SERS wird daher nicht die weitreichend Bedeutung in der Oberflächenanalytik erlangen wie die elektonenspektroskopischen Methoden, aber in bestimmten engumgrenzten Fragestellungen wird SERS eine gewisse Rolle spielen können. Zum Beispiel wird der bei tiefen Temperaturen durch Dissoziation entstehende atomare Sauerstoff bisher nur durch SERS nachgewiesen, ebenso ist die superoxidische Spezies des molekularen Sauerstoffes auf Silberoberflächen erst kürzlich durch die Photoemission bestätigt worden. Die Wechselwirkung, die die Schwingungsfrequenz des CO durch vibronische Effekte auf Metalloberflächen verschiebt, ist ebenfalls für den Fall des Silbers erstmalig durch SERS bestätigt worden, wohingegen aus EELS-Messungen diese nur indirekt als eine gewisse Kompensation der Dipol-Dipolwechselwirkung der Moleküle gefordert wurde.

In Zukunft wird durch apparative Verbesserungen die unverstärkte Ramanstreuung an Oberflächen immer mehr Bedeutung gewinnen. Auf diesem Gebiet ist sicher auch durch die Beschäftigung mit SERS viel Vorarbeit geleistet worden. Um mehr über die optischen Eigenschaften der kalt niedergeschlagenen Filme zu erfahren und um subtile Änderungen durch die Adsorption erfassen zu können, ist die Weiterentwicklung der Reflektionspektroskopie notwendig. Auch ist es durch die inverse Photoemission erstmals möglich geworden, die durch das Adatommodell geforderten Absenkungen der unbesetzten Affinitätsniveaus des Adsorbates durch die Coulomb-Wechselwirkung direkt zu bestätigen.

/1/ M.Fleischmann P.J.Hendra A.J.Mcquillan Chem. Phys. Lett 26,163,1974
/2 / D.L.Jeanmaire R.P.VanDuyne Jour. Electr. Chem. 84.1,1977
/3 / H.Seki Jour. Electron Sectr. Rel. Phen. ,1983
/4 / M.Udagawa C.C.Chou,J.C.Hemminger,S.Ushioda Phys.Rev.B 23,6843,1981
/5 / D.A.Long Raman Spectroscopy McGraw Hill 1977
/6 / I.Pockrand Surface Enhanced Vibrational Study At Solid Gas Interfaces Springer Tracts in Modern Physics 1984
/7 / A.Otto in Light Scattering in Solids Hrsg. M.Cardona G.Günthrodt Springer 1983
/8 / M.G.Albrecht J.A.Creighton J.Amer.Chem.Soc.99,5215,1977
/9 / U.Wenning B.Pettinger H.Wetzel Chem.Phys.Lett. 70,49,1980
/10/ B.Pettinger H.Wetzel in Surface Enhanced Ramanscattering Hrsg. R.K.Chang T.Furtak Plenum Press 1982
/11/ A.Otto Surf.Sci. 75.L392.1978
/12/ J.E.Rowe C.V.Shank D.A.Zwemer C.A.Murray Phys.Rev.Lett. 44,1770,1980
/13/ T.H.Wood M.V.Klein Jour. Vac.Sci.Technol. 16,459,1979
/14/ I.Pockrand Chem.Phys.Lett. 85,37,1982
/15/ U.Ertürk I.Pockrand A.Otto Surf.Sci.angenommen
/16/ T.Lopez-Rios C.Pettenkofer I.Pockrand A.Otto Surf.Sci. 121,L541,1982
/17/ E.Backeshoff Diplomarbeit Düsseldorf 1986
/18/ P.A.Lund R.R.Smardzewski D.E.Trevault Chem.Phys.Lett. 89,508,1982
/19/ DiLella M.Moskovits in Surface Enhanced Ramanscattering Hrsg. R.Chang T.Furtak Plenum Press 82
/20/ R.Naaman S.J.Buelow O.Chesnovsky D.R.Herrschbach Jour.Phys.Chem.84.2692,1980
/21/ H.Seki Jour.Vac.Sci.Technol.18,633,1981
/22/ J.C.Tsang J.R.Kirtley T.N.Theiss Jour.Phys.Chem.77,641,1982
/23/ G.L.Eesley Physics Letters 81A,193,1981
/24/ B.H.Loo Jour.Chem.Phys.75,5955,1981
/25/ D.G.Fouche R.K.Chang Appl.Phys.Lett.18,579,1971
/26/ A.Otto Appl.of Surf.Sci.6,309,1980
/27/ W.L.Parker R.M.Hexter A.R.Sieple Chem.Phys.Lett. 107,96,1984
/28/ I.Pockrand J.Billmann A.Otto J.Chem.Phys. 78,6384,1983
/29/ I.Pockrand A.Otto Solid State Comm.38.1159,1981

/30/ C.Pettenkofer Diplomarbeit Düsseldorf 1981
/31/ J.A.Allen J.W.Mitchel Structure and Properties of Thin Films Hrsg.Neugebauer John Wiley&Sons 1959
/32/ J.Eickmans Dissertation Düsseldorf 1985
/33/ M.Kerker D.S.Wang H.Chew Appl.Opt. 19,3373,1980
D.S.Wang H.Chew M.Kerker Appl.Opt. 19,2256,1980
/34/ J.I.Gersten A.Nitzan Jour.Chem.Phys.73,3023,1980
/35/ M.Moskovits Jour.Chem.Phys.69,4159,1980
/36/ E.Burstein C,Y.Chen p.346 Proc.7th Intern.Conf.Ram.Spec. Ottawa 1980
/37/ N.Garcia G.Diaz J.J.Saenz C.Ocal Surf.Sci.143,342,1984
/38/ A.Wirgin T.Lopez-Rios Opt.Comm. 48,416,1984
/39/ I.Pockrand A.Otto Solid State Comm.37,109,1981
/40/ E.Burstein Y.J.Chen C.Y.Chen S.Lundquist E.Tossatti Solid State Comm. 29,567,1979
/41/ Ref./70/ aus/ 43/
/42/ J.K.Grimzewski A.Humbert J.G.Bednorz B.Reihl Phys.Rev.Lett.55,951,1985
/43/ A.Otto J.Billmann J.Eickmans U.Ertürk C.Pettenkofer Surf.Sci.138,319,1984
/44/ J.Billmann G.Kovacs A.Otto Surf.Sci.
/45/ A.Otto Phys.Rev.B 27,5132,1983
/46/ E.E.Koch J.Barth J.H.Fock A.Goldmann A.Otto Sol.State Com.42,897,1982
/47/ J.Eickmans A.Goldmann A.Otto Surf.Sci.127,153,1983
/48/ J.Monin G.A.Boutry Phys.Rev.B 9,1309,1974
/49/ S.F.Wong G.J.Schulz Phys.Rev.Lett.35,1429,1975
/50/ D.Schmeißer J.E.Demuth Ph.Avouris Chem.Phys.Lett.87,324,1982
/51/ A.Otto K.H.Frank B.Reihl Surf.Sci.163,140,1985
/52/ A.Otto K.H.Frank B.Reihl Surf.Sci.162,891,1985
/53/ V.Dose Progr.in Surf.Sci.13.225.1983
/54/ H.Ueba S.Ichimura J.of the Phys.Soc.of Jap. 50,3996,1981
/55/ U.Fano Phys.Rev.124.1866,,1961
/56/ H.Ueba Surf.Sci.129,L267,1983
/57/ M.v.Ardenne Tabellen zur angewandten Physik Bd III p196
/58/ I.Pockrand A.Otto Solid State Comm.35,861,1983
/59/ C.Pettenkofer A.Otto Journ. de Physique C10-337,1980
/60/ A.Campion D.R.Mullins Chem Phys.Lett. 94,576,1983
/61/ D.R.Mullins A.Campion Chem.Phys.Lett. 110.565,1984
/62/ C.Murray S.Bodoff Phys.Rev.Lett.52.2273,1984

/63/ A.Bagchi R.G.Barrera B.B.Dasgupta Phys.Rev.Lett.44,1475,1980
/64/ J.Giergiel S.Ushioda J.C.Hemminger Phys.Rev.B 33,565,1986
/65/ T.Lopez-Rios Y.Borentzstein G.Vuye Vorabdruck
/66/ C.Pettenkofer I.Pockrand A.Otto Surf.Sci 135,52,1983
/67/ J.Eickmans A.Goldmann A.Otto Surf.Sci.127,153,1983
/68/ J.Eickmans A.Otto A.Goldmann Surf.Sci.149,293,1985
/69/ C.Pettenkofer J.Eickmans Ü.Ertürk A.Otto
Surf.Sci.151,293,1985
/70/ C.Backx C.P.M.DeGroot P.Biloen Surf.Sci.104,300,1981
/71/ C.T.Campbell Surf.Sci.157,43,1985
/72/ K.C.Prince G.Paoluchi A.M.Bradshaw Surf.Sci im Druck
/73/ C.T.Campbell Surf.Sci.173,L641,1987
/74/ K.D.Bier H.J.Jodl Influence of the Temperature on Elementary Excitations in Solid Oxygen by Raman Studies
H.D.Hochheimer H.J.Jodl W.Henkel F.Boldmann The p-T Phase Diagramm of Oxygen Determind by Raman-Scattering
Vorabdrucke
/75/ J.E.Demuth D.Schmeißer Ph.Avouris Phys.Rev.Lett.47,1166.1981
/76/ Ü.Ertürk C.Pettenkofer A.Otto J.El.Spec.Rel.Phen.38,113,1986
/77/ J.Billmann Dissertation Düsseldorf 1984
/78/ Gmelin Handbuch Bd.14C pp44
/79/ C.Murray S.Bodoff Phys.Rev.B 32,671.1985
/80/ H.A.Engelhardt D.Menzel Surf.Sci. 57,591,1976
/81/ C.F.Reed J.Giergiel S.Ushioda J.C.Hemminger
Phys.Rev.B31,1873,1985
/82/ A.Otto I.Pockrand J.Billmann C.Pettenkofer "The Adatommodell: How Important is Atomic Scale Roughness in Surface Enhanced Ramanscattering Hrsg. R.K.Chang T.Furtak Plenum Press 1982
/83/ E.M.Stuve R.J.Madix B.A.Sexton Chem.Phys.Lett.89,48,1982
/84/ C.Pettenkofer A.Otto Surf.Sci.151,37,1985
/85/ P.Dumas R.G.Tobin P.L.Richards eingereicht bei Surf.Sci.
/86/ B.N.J.Persson R.Ryberg Phys.Rev.B 24,6954,1981
/87/ S.Krause C.Mariani K.C.Prince K.Horn Surf.Sci.138,305,1984
/88/ G.Blyholder J.Phys.Chem. 68,2773,1964
/89/ B.N.J.Persson M.Persson Sloid State Comm.36,175,1980

/ 90/ A.Otto Spectroscopy of Surface Polaritons by ATR p.678
Optical Properties of Solids
New Developments Hrsg. B.O.Seraphin 1976
/ 91/ J.Eickmans A.Otto A.Goldmann Surf.Sci. 171,415,1986
/ 92/ D.P.DiLella A.Gohin R.H.Lipson P.McBreen M.Moskovits
J.Chem.Phys.73,4282,1980
/ 93/ Gmelin Handbuch
/ 94/ E.V.Albano S.Daiser G.Ertl K.Wandelt N.Garcia
Phys.Rev.Lett. 51,2314,1983
/ 95/ I.Pockrand C.Pettenkofer A.Otto
J.El.Spec.Rel.Phen.51.2314.1983
/ 96/ E.A.Alimardov A.N.Gass O.I.Kapusta S.A.Klimin
JETP Lett.41.424,1985
/ 97/ A.V.Bobrov A.N.Gass O.I.Kapusta O.M.Omel'yanovskaya
Jour. de Physique C10-327,1983
/ 98/ I.Pockrand Surf.Sci.126,192,1983
/ 99/ I.Pockrand ECOSS V Gent Poster
/100/ A.P.Hitchcock C.E.Brion J.El.Spec.Rel.Phen.10,317,1977
/101/ W.Eberhardt R.P.Haelbrich M.Iwan E.E.Koch C.Kunz
Chem.Phys.Lett. 40,180,1976
/102/ Weidlein Müller Dehnicke Schwingungsspektroskopie Thieme"82
/103/ H.Seki T.J.Chuang Chem.Phys.Lett. 100.393,1983
/104/ H.Chew M.Kerker Jour. of Opt.Soc.Amer.B 2 1027 1985
/105/ H.Seki Solid State Comm. 42.695,1982
/106/ F.Nakao Vacuum 25.431,1975
/107/ A.Otto I.Pockrand J.Billmann C.Pettenkofer Fig.8 in
Surface Enhanced Ramanscattering
Hrsg. R.K.Chang T.Furtak 1982
/108/ M.O.Krause J.Chem.Phys. 72,6474,1980
/109/ B.Reihl K.H.Frank A.Otto Z.Phys.B Condensed Matter
62,473,1986
/110/ A.Otto J.El.Spec.Rel.Phen. 29,329,1983
/111/ I.C.Walker A.Stamatovic S.F.Wong J.Chem.Phys.69,5532,1978
/112/ U.Ertürk A.Otto M.Chster Vorabdruck
/113/ J.Billmann A.Otto Surf.Sci.138.1,1984
/114/ S.Andersson B.N.J.Persson T.Gustafsson E.W.Plummer
Solid State Comm. 34.473.1980
/115/ I.Pockrand Chem.Phys.Lett. 85,37,1982
/116/ B.Pettinger unveröffentlicht
/117/ T.Yamaguchi S.Yoshida A.Kimbara Thin Solid Films 21.173.1974

/118/ R.E.Benner K.U.vonRaben K.C.Lee J.F.Owen R.K.Chang
Chem.Phys.Lett.96,65,1983
/119/ F.W.King R.P.VanDuyne G.L.Schatz J.Chem.Phys.69,4472,1978
/120/ P.Feibelmann Phys.Rev.B 22,3654,1980
/121/ M.Moskovits Rev.Mod.Physics 57,783,1985
/122/ J.R.Lombardi R.L.Birke T.Lu J.Xu J.Chem.Phys.84,4174,1986
/123/ S.Y.Tong C.H.Li D.L.Mills Phys.Rev.B 24,806,1981
/124/ D.F.McIntosh G.A.Ozin R.P.Messmer
Inorg.Chem. 19,3321,1980
/125/ A.Otto B.Reihl Surf.Sci angenommen 1987

ANHANG:

I: ON THE FIRST LAYER ENHANCEMENT OF PYRIDINE ON SILVER

II: SURFACE ENHANCED RAMAN SPECTRA OF OXYGEN ADSORBED ON SILVER

III: ON THE NATURE OF "SERS ACTIVE SITES"

IV: "SERS ACTIVITY" OF COLDLY DEPOSITED AG AND CU FILMS QUENCHED BY OXYGEN

V: "CHEMICAL EFFECTS" OF VIBRITIONAL LIFETIMES AND FREQUENCY OF CO ON AG

JOURNAL DE PHYSIQUE
Colloque C10, supplément au n°12, Tome 44, décembre 1983

ON THE "FIRST LAYER" ENHANCEMENT IN RAMAN SCATTERING OF PYRIDINE ON SILVER

C. Pettenkofer and A. Otto

Physikalisches Institut, Lehrstuhl III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, F.R.G.

Résumé - Dans le cas de pyridine adsorbée sur Ag, la section efficace de la diffusion Raman est amplifiée pour la première monocouche sur une face vicinale (110), mais pas sur une face (110). On attribue cette différence à un couplage électron-photon plus important sur des marches particulières.

Abstract - We found no short range Raman enhancement for pyridine adsorbed to a Ag(110) face, but a "first layer enhancement" on a Ag face vicinal to Ag(110). We tentatively assign this to increased electron-photon coupling at special steps.

I. INTRODUCTION

The discovery of surface enhanced Raman scattering (SERS) from adsorbates on silver surfaces /1/ has led to two classes of models for the enhancement: Electrodynamic resonances in supraatomic surface roughness and short range ("first layer") enhancement based on the electronic interaction between metal and adsorbate, including charge transfer /2/.
The second class of models has been tested on relatively well defined surfaces of silver single crystals. Sanda et al. /3/ investigated an essentially (111) oriented Ag surface, with an inscribed grating structure, approximately sinusoidal with wavelength ≈ 10000 Å and ~ 1000 Å height, the modulation wave vector oriented along the (110) direction. The Raman spectrum of pyridine adsorbed to this surface displayed only one line at 990 cm^{-1} for coverages between one and 36 monolayers. The Raman enhancement for the first two monolayers of pyridine was found to be about 20 times stronger than for the subsequent pyridine layers /3/.
Udagawa et al. /4/ reported Raman spectra of pyridine on "smooth" Ag(100). After 10 L exposure to pyridine at 150 K sample temperature (equivalent to about 2 monolayers of pyridine), Raman lines at 1004 and 1032 cm^{-1} were observed. When the exposure was increased to 100 L an additional peak at 991 cm^{-1} appeared. The Raman bands (peak intensity about 2 counts/sec) were superimposed on a background of the order of 20 counts/sec. Udagawa et al. compared the cross section per molecule of pyridine adsorbed to the Ag(100) surface to that of free gaseous species. They assumed, that all the molecules adsorbed after 10 L exposure contributed to the 1004 cm^{-1} band and concluded that the enhancement factor for the adsorbed species was $4.4 \cdot 10^2$ (± 20%) over the gaseous species. Udagawa et al. considered that the observed intensity at 1004 cm^{-1} might arise from molecules bound to defect sites "which may (owing to the rough surface in the neighbourhood of the defect) exhibit enhancement factors of 10^4 to 10^6". This was ruled out because no signal could be observed after 1 L exposure, and because Udagawa et al. expected a preferential adsorption to defects at low exposures.
As the 1004 cm^{-1} peak was approximately the same for 10 and 100 L exposure, the 1004 cm^{-1} peak was assigned to pyridine in close contact with the silver surface, whereas the signal at 991 cm^{-1} was assigned to molecules in the third and further layers. Therefore, from the work of Udagawa et al. /4/ one had to conclude that there was a "first layer enhancement" of about 440. Quite the opposite, namely no

"first layer enhancement" for pyridine on Ag(111), (110), and (100) faces was found by Campion and Mullins /5/. Bands at about 993 and 1034 cm^{-1} grew linear with exposure from 1 to 20 L (uncorrected), no band was observed at 1004 and 1006 cm^{-1}. These and further results were interpreted as normal Raman scattering without enhancement. Campion and Mullins concluded, that their result supported the hypothesis /6/ that special adsorption sites are responsible for a substantial fraction of the total enhancement of the Raman cross section of the pyridine silver system.
In view of the apparently contradictory results of Refs. /3,4,5/, we performed similar experiments for pyridine adsorbed to a Ag(110) surface and a vicinal face close to (110).

II. EXPERIMENT AND RESULTS

A silver single crystal with a (110) surface and a (110) vicinal plane of the <001> zone inclined about 6^0 with respect to the (110) face (see insert of Fig. 1) was prepared in the following way: The crystal was mechanically polished with diamond pastes (smallest grain size 0,25u) and than transferred into a specially designed ultra high vacuum apparatus for Raman scattering investigations /7/. Here the crystal was several times sputtered by Ar^+ bombardment and annealed. AES only revealed a very low residual carbon contamination. The (110) face showed sharp LEED patterns with low background. A (110) LEED pattern was also observed from the vicinal face, but the spots were more extended, changing in size with electron beam energy. However, the ideal splitting of every "(110)-spot" into 4 neighbouring separate spots could not be observed. The plane of incidence of the 488 nm, 200 mW laser beam was parallel to the <001> direction (see Fig. 1 insert), the angle of incidence was about 70 degrees, the polarization was parallel to the plane of incidence. The polarization of the scattered light was not investigated for reasons

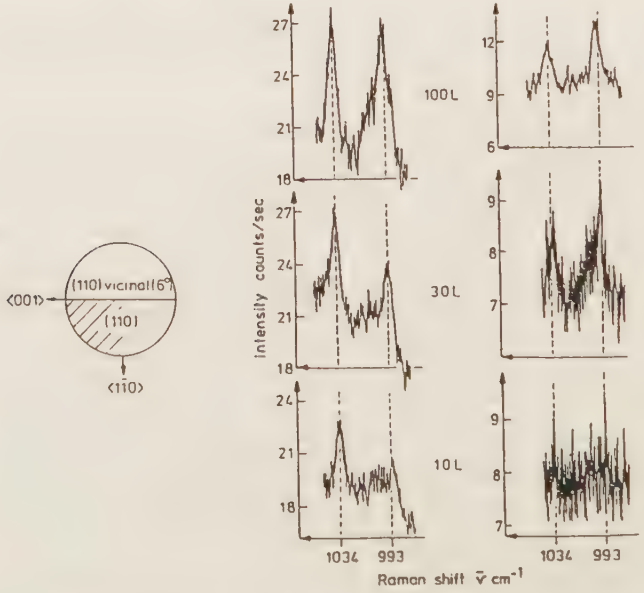


Fig. 1 - right: Raman spectrum of the Ag(110) surface cooled to 120 K and exposed subsequently to 10, 30, and 100 L (uncorrected) of pyridine. left: the same for the (110) vicinal face (see insert).

of low intensity. Raman spectra were recorded with a conventional double spectrometer, a cooled photomultiplier with S 11 characteristic (dark count rate < 1 c/sec) and photon pulse discrimination.
The slitwidth of 750 μ corresponds to a resolution of 7 cm^{-1}. In most cases, the spectra were recorded with a ratemeter (time constant set to 30 sec), a recorder and a scan speed of the spectrometer of 0.037 Å/sec (equivalent to 0.014 cm^{-1}/sec), in some cases by adding several faster scans with the help of a multichannel analyzer. The spectra in Fig. 1 for pyridine on the (110) and the vicinal face were obtained in different series of measurements. The freshly cleaned and annealed silver crystal was cooled to 120 K, and exposed subsequently to 10, 30, and 100 L of pyridine (uncorrected gauge reading). A monolayer of adsorbed pyridine corresponds to about 11 L /8/ the pyridine (multilayer-) coverage is assumed to be linear to the exposure /9/ (see also section III).
For 10 L pyridine exposure of the (110) face, the signal to noise ratio is not better than one, whereas in all other spectra two lines centered approximately at 993 and 1034 cm^{-1} are clearly discernable. The lines are superimposed on a background of about 6 - 8 cts/sec for the (110) face and about 20 cts/sec for the vicinal face. The peak intensities (uncertainties ± 0,5 cts/sec) of the two lines versus coverage are given in Fig. 2. In one case we investigated the Raman scattering of an area on the (110) face (displaying good LEED spots), but from which the Rayleigh scattering was increased in comparison to the rest of the (110) face. In this case, the pyridine lines were superimposed on a background of about 100 cts/sec (which is not caused by straylight in the spectrometer). A plot similar to the one in Fig. 2 showed an intensity versus exposure relation intermediate between those of Fig. 2.

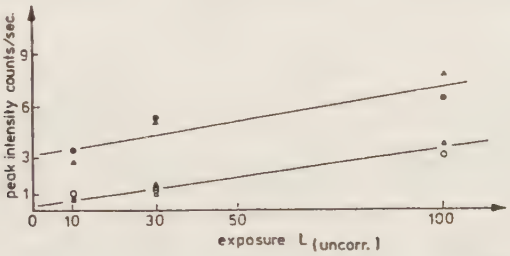


Fig. 2 - Peak intensity above background for the pyridine bands near 993 cm^{-1} (triangles) and 1034 cm^{-1} (circles) for the Ag(110) surface (open symbols) and the Ag(110) vicinal face (full symbols). One monolayer of pyridine corresponds to about 11 L (uncorrected) exposure /8/.

III. DISCUSSION

Our discussion is based on the assumption that the sticking coefficient of pyridine on silver and solid pyridine at about 120 K is one and therefore does not depend on the crystallographic structure of the surface. Therefore the coverage grows linear with exposure in the same way on any surface. Our results from the (110) face corroborate those of Campion and Mullins /5/. The maximum first layer enhancement compatible with our data is four. The linear relation between signal and coverage of the (110) surface fits well to the linear relation found for coverages above 3 monolayers of pyridine on Ag(110) /7,9/. We think, that the 1004 cm^{-1} line for pyridine on a Ag(100) surface prepared by Udagawa et al. /4/ does not originate from pyridine adsorbed on atomically smooth (100) terraces, but from pyridine adsorbed at atomic scale defects: In a recent SERS study of pyridine on coldly deposited copper films Ertürk et al. /10/ showed, that the 993 cm^{-1} band of pyridine

is due to pyridine adsorbed on atomically smooth regions of the surface (low index faces) whereas the 1004 - 1006 cm^{-1} band originates from pyridine adsorbed at defects, where they are subject to an additional enhancement mechanism (besides electromagnetic enhancement) of at least two orders of magnitude. Preliminary analogous experiments on silver show the same result. The average enhancement of 440 estimated by Udagawa et al. /4/ is therefore attributed to the additional enhancement at defects. Our data indicate a "first layer enhancement" of about 10 on the (110) vicinal face. One should note, that the "first layer enhancement" reported by Sanda et al. /3/ originated from (111) vicinal faces. In both cases, little is known on the exact nature of the steps separating the (110) or (111) terraces. In both cases, the pyridine breathing vibration is not found at 1004 - 1006 cm^{-1} but at 990 - 993 cm^{-1}. (However, it is not understood, why Sanda et al. /3/ did not observe a vibration at about 1034 cm^{-1}.) Ertürk et al. /10/ have speculated on a so-called "proximity effect": A "hot" electron is created by photon annihilation at a defect site and is temporarily trapped in the lowest unoccupied orbital of a pyridine molecule adsorbed at a nearby terrace. In this sense one might explain the apparent "first layer effect" at special vicinal faces by increased electron-photon coupling at special steps. An indication for this possibility is the increased inelastic background from the (110) vicinal face compared to the (110) face (see Fig. 1). The background is caused by electron-photon coupling, preferentially at surface and bulk defects /11,12,13,14/. In summary, our results confirm the discussion of SERS in two recent reviews /15,16/.

ACKNOWLEDGEMENT

We thank J. Eickmans for help in the preparation of the Ag single crystal surface and O. Ertürk for help during the Raman measurements.

REFERENCES

1 CHANG, R.K., FURTAK, T.E., (eds.) "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum Press, 1982
2 ARYA, K., ZEYHER, R., in /17/
3 SANDA, P.N., WARLAUMONT, J.M., DEMUTH, J.E., TSANG, J.C., CHRISTMANN, K., BRADLEY, J.A., Phys. Rev. Letters 45, 1519 (1980)
4 UDAGAWA, M., CHOU, Chih-Cong, HEMMINGER, J.C., USHIODA, S., Phys. Rev. 23, 5843 (1981)
5 CAMPION, A., MULLINS, D.R., Chem. Phys. Letters 94, 576 (1983)
6 OTTO, A., POCKRAND, I., BILLMANN, J., PETTENKOFER, C. in /1/
7 POCKRAND, I., OTTO, A., Appl. Surf. Science 6, 362 (1980)
8 POCKRAND, I., Chem. Phys. Letters 92, 509 (1982)
9 POCKRAND, I., OTTO, A., Sol. State Commun. 35, 861 (1980)
10 ERTORK, O., POCKRAND, I., OTTO, A., Surf. Science, in press
11 OTTO, A., in Proc. Int. Conf. Vibrations in Adsorbed Layers, Jülich, June 1978, Surf. Science 92, 145 (1980)
12 CHEN, C.Y., BURSTEIN, E., Bull. Am. Phys. Soc. 24, 341 (1979)
13 CHEN, C.Y., DAVOLI, I., BURSTEIN, E., in Proc. US-USSR Symp. Theory Light Scattering in Condensed Matter, E. Burstein, C.Y. Chen, S. Lundquist (eds.), Plenum Press, New York 1979
14 POCKRAND, I., OTTO, A., Sol. State Commun. 38, 1159 (1981)
15 OTTO, A. in /17/
16 OTTO, A., in Proc. VIth Interdisc. Surface Science Conf., Warwick 1983, to appear in Vacuum
17 CARDONA, M., GÜNTHERODT, G. (eds.), "Light Scattering in Solids", Vol. IV, Springer, in press

Surface Science 135 (1983) 52–64
North-Holland Publishing Company

SURFACE ENHANCED RAMAN SPECTRA OF OXYGEN ADSORBED ON SILVER

C. PETTENKOFER, I. POCKRAND and A. OTTO

Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

Received 7 March 1983; accepted for publication 3 June 1983

Silver films deposited in ultra high vacuum at 120 K and exposed to relatively low doses (up to 1000 L) of molecular oxygen display Raman vibrational bands at 697 and 1053 cm^{-1}, assigned to nominally peroxidic and superoxidic dioxygen. Oxygen exposure during operation of the ion getter pump leads to further Raman bands which might indicate further adsorption states of oxygen at rough silver surfaces.

1. Introduction

The system oxygen adsorbed on silver merits interest because of its importance in the catalyzed epoxidation of ethylene and the transformation of methanol to formaldehyde [1]. Reaction rates for the transformation of ethylene increase with decreasing diameter of the catalyzing silver particles [2], illustrating the influence of surface morphology on reaction rate, a fact which becomes quite generally recognized in catalysis [3].

The influence of the surface morphology of silver on its catalyzing properties may be due to the fact that relatively low exposure of silver to molecular oxygen leads to adsorption only on Ag(110) faces [4–7] whereas other perfect low index faces seem to be inert, oxygen being adsorbed only at surface defects. This became obvious, when Bootsma and collaborators extended their comprehensive study of surfaces by ellipsometry to the case of oxygen adsorption on Ag(111) [8]. At room temperature, the sticking coefficient derived from the initial rate of change of the ellipsometric angle Δ amounted to 3×10^{-5} for well annealed Ag(111) surfaces, increasing to $(2.5–5) \times 10^{-4}$ with increasing damage of the surface by argon ion bombardment. On silver films, deposited at room temperature and exposed to molecular oxygen at 300 or 77 K, the initial sticking coefficient is of the order of 10^{-3} up to a coverage of less than 1%, rapidly decreasing to values of the order of 10^{-5} [9] probably reflecting the initial saturation of defect sites. Only by increasing the molecular oxygen exposure to about 10^6 L was it possible to obtain a coverage approaching a full

0039-6028/83/0000–0000/$03.00 © 1983 North-Holland

monolayer [9]. This result is corroborated by recent ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) of silver films exposed to oxygen [10]. When silver films were deposited at room temperature (RT), annealed for about 18 h at RT, cooled to 140–150 K and exposed to 400 L of molecular oxygen, the UPS spectra were not measurably different from those of the clean film. However, when the silver films were deposited at 155 K and subsequently exposed to up to 400 L of molecular oxygen, well defined differences in the UPS spectra compared to those of the clean films were observed. This was explained by the sticking of oxygen at surface defects (about 12% of the surface sites for the film deposited at 155 K [10] but much less for the RT annealed film).

Only at low temperatures of 20 K does one obtain near unity sticking coefficients of O_2 on silver films [11]. On the other hand, much larger sticking of oxygen on silver (111) at RT was observed by Bootsma and co-workers [8] during bombardment with O_2^+ ions independent of the extend of the damage of the surface and by exposure to oxygen "activated" (probably atomic oxygen [8]) by hot tungsten filaments.

Which state of adsorbed oxygen is the catalytically active one (e.g. adsorbed O, O^-, O^{2-}, O_2^-, O_2^{2-}, subsurface oxygen) is under debate [12–18].

The existence of adsorbed atomic oxygen, dioxygen, subsurface oxygen on Ag(110) was proved and investigated by temperature programmed desorption spectroscopy [6,7]. Atomic oxygen and different kinds of dioxygen, nominally superoxide O_2^- and peroxide O_2^{2-} and other unknown ways of adsorption may be detected and investigated by vibrational spectroscopy. So far, relevant infrared spectroscopy has been performed for silver catalysts in the context of the oxidation of ethylene [19,20]. The vibrations of various kinds of oxygen adsorbed on matrix isolated silver clusters have been reported in refs. [21–23]. Electron energy loss vibrational spectra (EELS) on the system oxygen on silver (110) have been reported in refs. [7] and [24], for oxygen on silver films at 20 K in ref. [11].

Despite all this work on the oxygen silver system which will be discussed below, the general situation is not yet clear. Therefore, we employed surface enhanced Raman scattering (SERS) [25] to study this system. Silver is the best substrate to observe SERS. It is generally agreed, that "roughness" of the silver surface promotes the SERS effect. On the other hand "roughness" implies also a non-negligible surface density of "surface defects", where exposure to molecular oxygen leads to sticking, as discussed above. According to the so-called "adatom model" [26], adsorption at sites of atomic scale surface roughness ("SERS active sites") should lead to stronger Raman enhancement than adsorption on sites on low index faces [26,27]. This model is now well established, at least for pyridine adsorbed on copper and silver films [28]. If the model holds also for oxygen on silver, it would favour in particular the observation of vibrations of oxygen adsorbed at surface defects.

2. Experiment

The UHV system used for Raman scattering experiments has been described elsewhere [29]. The experiments were performed in two different ways (see sections 2.1 and 2.2).

2.1

Vacuum was produced before and maintained during evaporation of silver and exposure to oxygen by an ion getter pump and a titanium sublimation pump with cryopanel. The base pressure was 2×10^{-10} Torr, raising to less than 5×10^{-10} Torr during silver evaporation. Oxygen of 99.998% purity was first admitted up to 200 Torr to a separate chamber, pumped down to 10^{-} Torr by an extra ion getter pump before oxygen admission. Silver films were deposited by thermal evaporation on a polished copper substrate cooled to about 120 K with a deposition speed of about 10 Å s^{-1}. Oxygen exposure immediately after the silver film deposition was usually performed by filling the system to a pressure of 10^{-6} Torr in dynamic equilibrium between admission through the needle valve and the pumping.

In some cases, a conical glass tube of a 12–1 mm diameter was inserted starting at the inner outlet of the needle valve and ending about 10–20 mm in front of the sample which we will call doser in the following. In this case no value of exposure of the silver film can be given – we only state the exposure for the rest of the system. p-Polarized laser light of 514.5 nm and about 250 mW power was incident at an angle of about 75° on the films, scattered light was collected around the normal of the film, its state of polarization was not monitored. The Raman spectra are recorded with a double monochromator with linear wavelength drive, therefore the spectra displayed below are linear in wavelength, not in wavenumber. Therefore, wavenumbers of Stokes peaks in the spectra are always given directly in the figures.

Warming up of the silver films was achieved by cutting off the liquid nitrogen cooling, leading to a temperature increase of about 1 K min^{-1}.

2.2

The ion getter pump was "cleaned" by operating it several times for an hour in 10^{-5} Torr O_2, as described by Bootsma and co-workers [8]. Immediately before the silver evaporation, a valve between the system and an additional turbo molecular pump was opened. During evaporation the pressure rose from 2×10^{-10} Torr to less than 5×10^{-10} Torr. Immediately after the silver evaporation the ion getter pump and the titanium sublimation pump where shut off by closing a gate-valve between the system and the pumps. During oxygen exposure the system was pumped only by the turbo molecular pump.

After oxygen exposure, the gate-valve was opened again and the turbo molecular pump shut off. No titanium was sublimated during the Raman measurements to prevent hydrogen and CH_x release. The restgas consisted mainly of CO, CO_2 and little H_2O and CH_x. All other procedures remained the same as in section 2.1.

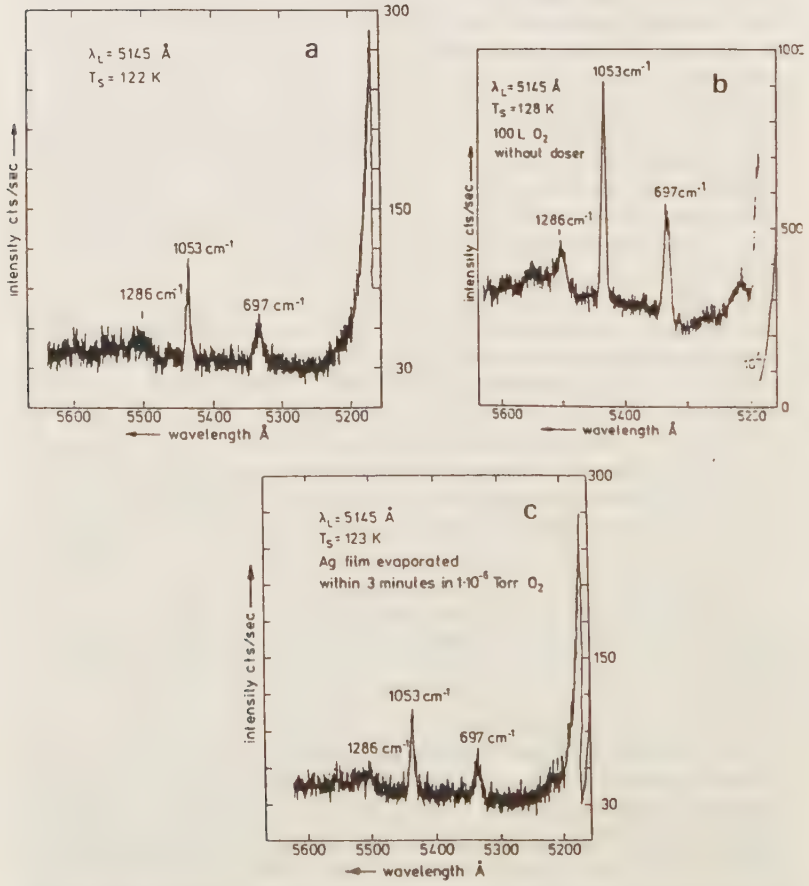


Fig. 1. Raman spectra of silver films deposited at about 120 K and exposed to less than 100 L (a) and 100 L (b) O_2 (99.5% $^{16}O_2$), and deposited in the presence of 10^{-6} Torr O_2 (c).

3. Results

Because the results obtained with the ion getter pump valved off are less rich in structure and simpler to interpret, they will be presented first.

3.1. Raman spectra "without ion getter pump" (see section 2.2)

Figs. 1a and 1b show the variations of the Raman spectra obtained. In the first case the doser was not well directed on the sample, the exposure is unknown, but probably relatively low (< 100 L). The silver film from which the spectrum in fig. 1b was obtained was deposited faster than the film giving rise to the spectrum in fig. 1a. Due to faster silver deposition, probably leading to a "rougher" film, and to higher exposure, the intensity is nearly an order of magnitude higher. No structure was found at higher Stokes shifts not displayed in figs. 1a and 1b. Particularly sensitive to small changes in experimental paremeters is the low wavenumber spectral region. We also employed the technique, previously described for the case of aluminium films [30] to evaporate and deposit the metal film in the presence of gaseous oxygen. In the aluminium case some vibrational lines due to contaminations were omitted in this way. No significant changes were observed in the case of silver (see fig. 1c).

Fig. 2 shows the change of the spectra during warming of the silver film, measured with the help of an optical multichannel detection system. The Stokes lines at 697 and 1053 cm^{-1} gradually disappear, whereas a broad low

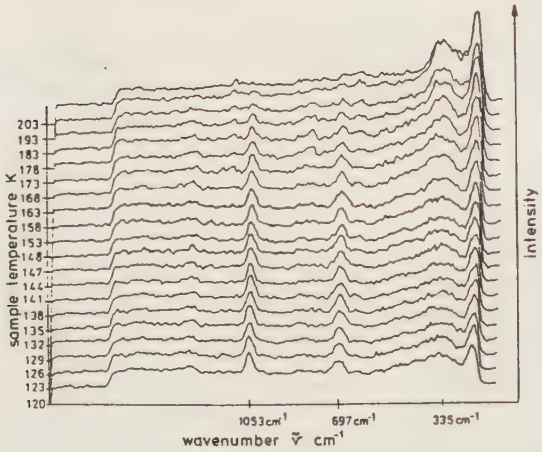


Fig. 2. Multichannel Raman spectra of a silver film deposited at about 120 K and exposed without doser to 200 L O_2, during warming of about 1 K m^{-1}. Average temperature at which an individual spectrum was measured is indicated at the left of the spectra.

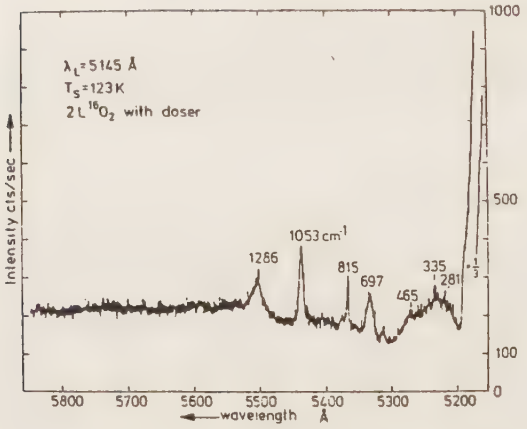


Fig. 3. Raman spectrum of a silver film deposited at about 120 K and exposed through the doser to O_2 with ion getter pump running.

wavenumber structure near 330 cm^{-1} grows. The apparent peak (due to the Rayleigh wing) on the low wavenumber site and the step on the high wavenumber site reflect the edges of the pass band of the premonochromator. The apparent background is real and has been described before [31].

3.2. Raman spectra "with ion getter pump" (see section 2.1)

The Raman spectra are reproducibly different from the spectra discussed above, a typical example is shown in fig. 3. (A similar spectrum was published

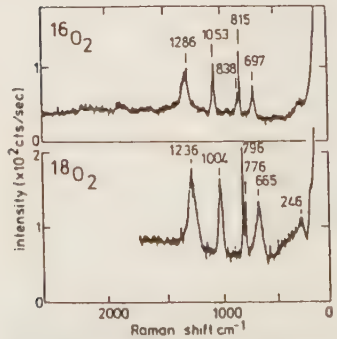


Fig. 4. Raman spectrum of silver films deposited at about 120 K and exposed to 1000 L $^{16}O_2$ and 300 L $^{18}O_2$.

by us in ref. [26].) Besides the peaks at 697 and 1053 cm^{-1} (see fig. 1) one observed always further peaks at 815 cm^{-1} (often also a doublet at 815 and 838 cm^{-1}, see fig. 4) and a broad structure around 1286 cm^{-1} (which is sometimes noticeable "without ion getter pump", see fig. 1b). The structure in the low wavenumber range was different for every individual experiment, it has higher intensity with doser than without doser (compare figs. 3 and 4). When silver films were evaporated in the presence of 10^{-6} Torr O_2, the same lines were found, the 815 cm^{-1} line sometimes particularly strong. The lines above 500 cm^{-1} disappear when the silver films are warmed up beyond 210 K. Fig. 4 compares the spectra after exposure to O_2 in natural isotopic abundance (about 99.5% $^{16}O_2$) and with $^{18}O_2$ (99%). There is a one-to-one correspondence between the lines observed above 500 cm^{-1}.

4. Discussion

4.1. Raman spectra "without ion getter pump" (see sections 2.2 and 3.1)

We assign the vibrational band at 1053 cm^{-1} to dioxygen, nominally O_2^-, superoxide, and the band at 697 to another kind of dioxygen, nominally O_2^{2-}, peroxide. Our arguments are as follows:

The stretch vibration frequency of free O_2 in its $^3\Sigma_g^-$ ground state is 1554.7 cm^{-1} [32]. The close value of 1545 cm^{-1} (192 meV) was found by Schmeisser

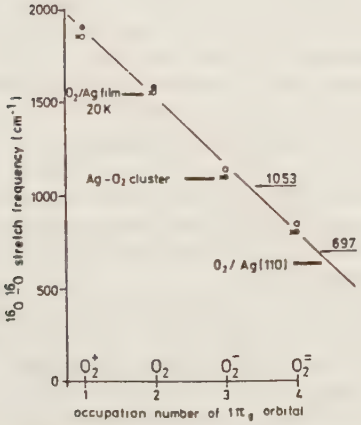


Fig. 5. Stretch frequency of $^{16}O_2$ for various forms of dioxygen according to the review articles: (●) ref. [32], (×) ref. [37], (○) ref. [38]. Black bars denote observed frequencies of dioxygen adsorbed to silver films at 20 K [11], to silver atoms or silver clusters [21,22] and to Ag(110) surfaces [24,25]. Arrows: 1053 and 697 cm^{-1} are results of this work.

et al. [11] for 0.8 L oxygen adsorbed on silver films at 20 K (see fig. 5). The possibility that molecular oxygen might be adsorbed in a singlet configuration, resembling the $^1\Delta_g$ and $^1\Sigma_g^+$ states of O_2, was discussed by Spitzer and Lüth [33] for the case of oxygen adsorbed on Cu. The similarity of the potential energy versus internuclear distance curve of the $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ and $^1\Sigma_g^+$ states [34,35] suggests similar stretch vibrations. This is corroborated by EELS data [11,36] – a value of 1483 cm^{-1} for the $^1\Sigma_g$ state has been quoted in refs. [37] and [32].

Therefore we exclude singlet oxygen and weakly adsorbed quasi unperturbed O_2 in our case. On the other hand there is abundant evidence for large shifts in the O–O stretch vibration for different occupation of the highest energy antibonding $1\pi_g$ orbital of dioxygen in dioxygen metal complexes. The average values quoted in 3 review articles [32,37,38] are presented graphically in fig. 5. In matrix isolation experiments of silver atoms and molecular oxygen, frequencies in the 1080 cm^{-1} range were observed [21,22] by infrared spectroscopy and assigned to the O–O stretch vibration of $Ag^+O_2^-$ (see fig. 5). The equivalence or non-equivalence of the two oxygen atoms in this complex was investigated by isotopic scrambling experiments. Equivalence would lead to 3 vibrations of $Ag^{16}O_2$, $Ag^{16}O^{18}O$ and $Ag^{18}O_2$, inequivalence to 4 vibrations $Ag^{16}O_2$, $Ag^{16}O^{18}O$, $Ag^{18}O^{16}O$ and $Ag^{18}O_2$. The small separation to be expected between the stretch vibrations of $Ag^{16}O^{18}O$ and $Ag^{18}O^{16}O$ makes these experiments difficult.

Indeed, in ref. [21], no separation was found, though the "possibility of end-on bonded dioxygen cannot be dismissed". The results of ref. [22] point to a separation of about 2 cm^{-1}, which along with other arguments favour the "end-on" silver dioxygen complex. EELS results on molecular oxygen adsorbed on Ag(110) below 150 K yielded O–O stretch vibrations at 640 cm^{-1} [24] and 628 cm^{-1} [7], which was assigned to a reduction of the O–O bond order below unity, indicating appreciable charge transfer from silver into the antibonding orbitals of O_2 (especially the $1\pi_g$ state, see fig. 5).

As explained in the introduction, in our case, oxygen adsorbs at surface defects only. Hence the bands at 1053 and 697 cm^{-1} must originate from dioxygen at defects, the 1053 cm^{-1} species probably in an "end-on" configuration. The relatively good agreement of the 1053 cm^{-1} band with the Ag dioxygen complex (see fig. 5) points to a low coordination number of the silver surface atoms, to which the superoxide is bound.

The discrepancy between the peroxidic vibration on silver (110) and the band at 697 cm^{-1} is too big as to be explained by the relatively low accuracy of EELS (resolution 50–80 cm^{-1}). As it is most likely that peroxide is adsorbed parallel to the (110) surface in the "troughs" [7], whereas it is adsorbed at unknown defects in our case, the discrepancy is not too surprising.

On Ag(110), dioxygen dissociates above 150 K [6,7,24], but is still bound in adsorbed atomic form up to 600 K [6,7,24] and as subsurface oxygen which does not desorb nor diffuse into the bulk below 720 K [7]. The Ag–O stretch

frequency of atomic oxygen adsorbed on silver (110) is 325 cm^{-1} [24] or 314 cm^{-1} [7], whereas the $Ag-O_2$ stretch frequency before dissociation is 240 cm^{-1} [24] or 241 cm^{-1} [7]. For the matrix isolated $Ag-O_2$ clusters, the $Ag-O_2$ vibration was recorded at 445.2 cm^{-1} (a smaller signal at 498 cm^{-1} was assigned to $Ag-O_2$ at a different matrix site). A vibration at 499.2 cm^{-1} was attributed to matrix isolated AgO [23]. For solid AgO, a Raman band at 430 cm^{-1} has been reported [39].

In the low wavenumber range (200–500 cm^{-1}) the spectra in fig. 1 show no uniform trend. Especially, no firm correlation exists between the dioxygen stretch signals and a band which one may assign to a $Ag-O_2$ vibration. One possibility may be that the $Ag-O_2$ vibration is not as much enhanced as the internal O_2 vibration. The analogue situation for pyridine on silver was reported in ref. [40] and tentatively explained in ref. [27]. Therefore, the irreproducibilities in the 200–500 cm^{-1} range may reflect various amounts of atomically adsorbed oxygen. We assign the loss of intensity of the bands at 1053 and 697 cm^{-1} during warming up of the silver films (see fig. 2) to dissociation of the dioxygen species into atomically bound oxygen and the broad structure around 335 cm^{-1} (see fig. 2) to Ag–O vibrations (perhaps containing some contribution from $Ag-O_2$ vibrations at the lower temperatures). The increase in intensity of this broad structure with temperature may be caused by the increase of atomically bound oxygen due to dissociation of dioxygen. On the other hand, similar increases of the SERS intensity in this temperature range have been found before, for instance for pyridine on silver [31]. In this case, the increase cannot be explained by an increase in surface coverage. In any case, the loss of the Raman signal between 240 and 260 K (not displayed in fig. 2) is caused by the irreversible annealing of the surface roughness [31], not by the desorption of oxygen.

4.2. Raman spectra "with ion getter pump" (see sections 2.1 and 3.2)

The influence of the ion getter pump operative during oxygen exposure may be twofold:

(i) release of previously pumped species (in our case mainly CO, hydrocarbons and pyridine) and their cracking or reaction products among each other and with oxygen ("memory effects");

(ii) transormation of molecular O_2 in the $^3\Sigma_g^-$ ground state into vibrational excited states, singlet oxygen, positive or negative O_2 ions, oxygen atoms or ions, neutral or ionized ozone.

The isotope experiments ($^{16}O_2$ and $^{18}O_2$ exposure, see fig. 4) demonstrate that oxygen is involved in the species giving rise to the additional Raman bands at 815/838 and 1286 cm^{-1}. In table 1 we compare the experimental isotopic shifts to the frequency ratio expected for free dioxygen $(18/16)^{1/2} = 1.0607$ and to the shift observed for $Ag^+O_2^-$ and $Ag^+O_3^-$ in matrix isolation.

Table 1
Line positions ν_{16} and ν_{18} of observed SERS bands after exposure of the silver films to $^{16}O_2$ and $^{18}O_2$, compared to dioxygen stretch frequencies in matrix isolated $Ag^+O_2^-$; $(\nu_{16}-\nu_{18})_{theor}$ is calculated by $\nu_{16}(1-1.0607^{-1})$; experimental values for matrix isolated $Ag^+O_3^-$ are also presented

	ν_{16} (cm^{-1})	ν_{18} (cm^{-1})	ν_{16}/ν_{18}	$(\nu_{16}-\nu_{18})_{exp}$ (cm^{-1})	$(\nu_{16}-\nu_{18})_{theor}$ (cm^{-1})
SERS, $O_2 \rightarrow Ag$	697	665	1.048	32	39.8
	815	776	1.050	39	46.6
	838	796	1.053	42	47.9
	1053	1004	1.049	49	60.2
	1286	1236	1.040	50	73.5
$Ag^+O_2^-$ [a]	1084.4	1023.3	1.0597	61.1	62.0
	1078.9	1018.3	1.0595	60.6	61.7
$Ag^+O_2^-$ [b] O_2, theoretical	1098	1036	1.0598 1.0607	62	62.8
$Ag^+O_3^-$ [c]	798.3	754.2	1.058	44.1	
	791.8	747.5	1.059	44.3	

[a] Ref. [22].
[b] Ref. [21].
[c] Ref. [23].

The SERS experimental ratios fall short of this value by about 0.01–0.02.

We find it worthwhile to communicate some ideas on the bands at 815/838 and 1286 cm^{-1}, though a definite assignment is impossible. As described by Bootsma and co-workers [8], there is an increased sticking probability for O_2^- and "activated" oxygen. In our case this could imply, that oxygen exposure with the ion getter pump operating leads to adsorption at sites (terraces, special defect sites) which remain uncovered after exposure to ground state O_2, or to a different adsorption configuration compared to ground state O_2 but at the same sites. In this sense, the different observed frequencies would correspond to dioxygen species with different occupation of the $1\pi_g$ antibonding orbital (see fig. 5). This idea was expressed in ref. [26]. One also has to consider the possibility of an ozonide O_3^- species.

In metal O_3^- clusters, the symmetric O_3^- stretch vibration ν_1 was observed at about 1010 cm^{-1} by Raman spectroscopy [41], the antisymmetric stretch vibration ν_3 and the angle bending vibration ν_2 were observed at about 800 and 500–600 cm^{-1} by infrared spectroscopy [42]. Infrared spectroscopic studies of matrix reactions of silver atoms with ozone yielded a doublet at 798.3 and 791.8 cm^{-1} (for $^{16}O_2$), which was assigned to a vibration of O_3^- [23], probably the ν_3 mode. So one might assign the 815/838 SERS band to ν_3 modes of

adsorbed O_3^-. However, it is not clear why the ν_1 and ν_2 modes are not observed.

In ref. [43], the reactions of CO_2 with oxygen preadsorbed on Ag(110) were studied by vibrational EELS. Bands at 270, 850, 1050 and 1360 cm^{-1} were assigned to monodentate CO_3. Some of these positions are near to those reported here (697, 815/838, 1053, 1286), though the difference between 1286 and 1360 cm^{-1} is greater than the uncertainty of EELS data. The assignment of the SERS spectrum to monodentate (or bidentate CO_3) is very unlikely, the two main arguments being the following:

(i) The asymmetric OCO stretch frequency ν_a(OCO) of monodentate carbonate complexes at 1450–1500 cm^{-1} or the ν(CO) vibration of bidentate carbonate complexes at 1590–1630 cm^{-1} is not observed in our SERS data: In ref. [43] the ν_a(OCO) was not observed either, but in this case this was explained by the EELS surface selection rule and the plane of the CO_3 group inclined with respect to the surface. However, in SERS these selection rules do not hold notwithstanding the as yet unsettled question of the physical reasons for the relaxation of the usual Raman selection rules in SERS [27]. Our argument is supported by the following observation: a SERS spectrum of a silver electrode in 0.1 M carbonate solution shows bands at 1066, 1140, and at 1390 and 1540 cm^{-1} [44].

(ii) In the EELS data [43], the spectrum of carbonate undergoes no changes upon heating until desorption of CO_2 occurs at 480 K. In our case, all lines above 500 cm^{-1} have disappeared above 210 K – comparable to the temperature beyond which molecular oxygen on Ag(110) dissociates. (Note, that the irreversible loss of the "SERS activity" only occurs between 240–260 K, not below 210 K.)

The low reproducibility of our spectra in the range of Ag–O vibrations below 500 cm^{-1} may be due to the high reactivity of atomic oxygen with trace amounts of hydrocarbons [45] and CO, the latter case being nicely demonstrated by Bootsma and co-workers [8].

Only one further Raman vibrational study of oxygen on silver has been reported [46]. Two peaks at 260 and 324 cm^{-1} have been observed after exposing a silver film deposited at 110 K to 2×10^3 L of oxygen. These were assigned to atomic oxygen on two different sites. No trace of adsorbed dioxygen was found. No isotopic study was performed to confirm the assignment.

5. Comparison with vibrational spectra of silver catalysts

Infrared spectra of adsorbed species present during the oxidation of ethylene over silver were reported and discussed in ref. [19]. Bands at about 605, 810, 1035, 1230 and 1365 cm^{-1} were associated with various forms of

carbonate structures. Within the variation of band positions observed in ref. [19] there may be some relations to our SERS bands at 815/838 and 1053 cm^{-1}.

Infrared spectra obtained after the adsorption of ethylene at 95°C on silver supported by γ-Al_2O_3 previously exposed to $^{16}O_2$ yielded a vibration at 870 cm^{-1} [20]. From isotopic experiments this was assigned to an O–O vibration, probably a peroxidic group O_2^- within $H_2C–CH_2–O–O–Ag$. No further oxygen related signal was reported. SERS spectra of a study on the catalytic formation of SO_3^{2-} and SO_4^{2-} from SO_2 on silver powder have been presented in ref. [47]. The fresh silver powder, reduced from $AgNO_3$, shows bands at 815 and 1045 cm^{-1}. These bands are believed to be associated with adsorbed NO_2^- and NO_3^-, respectively [48]. In the course of SO_2 conversion to SO_3^{2-} and SO_4^{2-}, both the 815 and 2045 cm^{-1} band disappear [47]. We do not exclude that the 815 and 1045 cm^{-1} bands are related with the 815/838 and 1053 cm^{-1} bands in our work, though we do not assign the 1053 cm^{-1} band to NO_3^- in our case.

6. Conclusion

Molecular oxygen adsorbed at surface defects of silver films is detected by Raman spectroscopy. Vibrations at 697 and 1053 cm^{-1} are caused by dioxygen, nominally peroxide O_2^{2-} and superoxide O_2^-. The dissociation into atomic adsorbed oxygen may be followed by Raman spectroscopy. It is likely, that further vibrational bands at 815/838 and 1286 cm^{-1} are also due to oxygen–oxygen stretch vibrations of as yet unknown oxygenic surface species.

Summarizing the literature and this work, there is good evidence that at least 3 different kinds of dioxygen at silver surfaces do exist, with O–O vibrational bands near 1050, 700 and 635 cm^{-1}. There may be even more. This demonstrates that the microscopic understanding of catalytic processes on "rough" silver surfaces might not be easy.

References

[1] H. Heinemann, in: Catalysis, Science and Technology, Eds. R. Anderson and M. Boudart (Springer, Berlin, 1981).
[2] J.C. Wu and P. Harriot, J. Catalysis 39 (1975) 395.
[3] G.A. Somorjai, Surface Sci. 89 (1979) 496.
[4] H.A. Engelhardt and D. Menzel, Surface Sci. 57 (1976) 591.
[5] H. Albers, W.J.J. van der Wal, O.L.J. Gijzeman and G.A. Bootsma, Surface Sci. 77 1 (1978).
[6] M.A. Barteau and R.J. Madix, Surface Sci. 97 (1980) 101.
[7] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
[8] H. Albers, W.J.J. van der Wal and G.A. Bootsma, Surface Sci. 68 (1977) 47.

[9] P.G. Hall and D.A. King, Surface Sci. 36 (1973) 810.
[10] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Surface Sci. 127 (1983) 153.
[11] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Phys. Rev. B26 (1982) 4857.
[12] L. Imre, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74 (1970) 220.
[13] X.E. Verykios, F.P. Stein and R.W. Coughlin, Catalysis Rev. Sci. Eng. 22 (1980) 197.
[14] W.M.H. Sachtler, C. Backx and R.A. van Santen, Catalysis Rev. Sci. Eng. 23 (1981) 127.
[15] C. Backx, J. Moolhuysen, P. Geenen and R.A. van Santen, J. Catalysis 72 (1981) 364.
[16] I.E. Wachs and S.R. Kelemen, J. Catalysis 68 (1981) 213.
[17] M.A. Barteau and R.J. Madix, Surface, Sci. 103 (1981) L171.
[18] N.D. Spencer and G.A. Somorjai, Rept. Progr. Phys. 46 (1983) 1.
[19] E.L. Force and A.T. Bell, J. Catalysis 38 (1975) 440.
[20] P.A. Kilty, N.C. Rol and S.M.H. Sachtler, in: Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis, 1972, Ed. J.W. Hightower (North-Holland, Amsterdam, 1973).
[21] D. McIntosh and G.A. Ozin, Inorg. Chem. 16 (1977) 59.
[22] D.E. Tevault, R.R. Smardzewski, M.W. Urban and K. Nakamoto, J. Chem. Phys. 77 (1982) 577.
[23] D.E. Tevault, R.A. De Marco and R.R. Smardzewski, J. Chem. Phys. 75 (1981) 4168.
[24] B.A. Sexton and R.J. Madix, Chem. Phys. Letters 76 (1980) 294.
[25] R.K. Chang and T.E. Furtak, Eds., Surface Enhanced Raman Scattering (Plenum, New York, 1982).
[26] A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann and C. Pettenkofer, in ref. [25].
[27] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cordona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, in press).
[28] Ü. Ertürk, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 131 (1983) 367.
[29] I. Pockrand and A. Otto, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 362.
[30] T. Lopez-Rios, C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 121 (1982) L541.
[31] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 38 (1981) 1159.
[32] R.D. Jones, D.A. Summerville and F. Basolo, Chem. Rev. 79 (1979) 139.
[33] A. Spitzer and H. Lüth, Surface Sci. 118 (1982) 121, 136.
[34] R.P. Wayne, Advan. Photochem. 7 (1969) 311.
[35] H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 423.
[36] L. Sanchez and M. Michaud, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 1008.
[37] G. Busca and V. Lorenzelli, Acc. Chem. Res., in press.
[38] L. Vaska, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 175.
[39] R. Kötz and E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 111 (1980) 105.
[40] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 37 (1981) 109.
[41] L. Andrews and R.C. Spiker, Jr., J. Chem. Phys. 59 (1973) 1863.
[42] R.C. Spiker, Jr. and L. Andrews, J. Chem. Phys. 59 (1973) 1851.
[43] E.M. Stuve, R.J. Madix and B.A. Sexton, Chem. Phys. Letters 89 (1982) 48.
[44] A.J. McQuillan, P.J. Hendra and M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 65 (1975) 933.
[45] M.A. Barteau and R.J. Madix, Surface Sci. 120 (1982) 262.
[46] T.H. Wood, M.V. Klein and D.A. Zwemer, Surface Sci. 107 (1981) 625.
[47] P.B. Dorain, K.U. von Raben, R.K. Chang and B.L. Laube, Chem. Phys. Letters 84 (1981) 405.
[48] K.U. von Raben, R.K. Chang, P.B. Dorain and B.L. Laube, in: Proc. Conf. on Lasers as Reactants and Probes in Chemistry, Washington, DC, 1982, to be published.

Surface Science 151 (1985) 9–36
North-Holland, Amsterdam

ON THE NATURE OF "SERS ACTIVE SITES"

C. PETTENKOFER, J. EICKMANS, Ü. ERTÜRK and A. OTTO
Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

Received 18 June 1984; accepted for publication 2 November 1984

Active sites of short range enhancement in surface enhanced Raman scattering (SERS) of adsorbates on cold deposited, porous silver films have been envisioned either as "cavity sites with local electromagnetic resonances" or as "sites of atomic scale roughness with photon driven charge transfer between metal and adsorbate". Whereas SERS of CO and N_2 is observed at low coverages, the Raman signal of physisorbed O_2 is below the noise level, even at monolayer coverage of the "internal surface" or "filling of the pores". On the other hand, SERS of ethylene and pyridine is quenched by some percent of a monolayer of oxygen. The Raman signal of multilayer condensed O_2 is stronger for a "compact" film than for a porous film. These observations cannot be reconciled with the first hypothesis, but they are consistent with the second.

1. Introduction

The proposed explanations of surface enhanced Raman scattering (SERS) (for some recent reviews, see refs. [1–8]) have been controversial for years. The concept of "SERS active sites" (e.g. ref. [9–11], and references therein) finds now more acceptance than some years ago – however, there is disagreement on the physical nature of and the enhancement mechanism at active sites. On the ground of the recently rediscovered porosity of cold deposited silver films by the detailed observation of photoelectron emission and thermodesorption of Xe [12,13] (an older reference for cold deposited Cu films is ref. [14]), Albano et al. [12] and Seki and Chuang [15] envision active sites within the pores [12] or call them "cavity sites" [15], within the porous film structure. According to refs. [12] and [15], the enhancement at the active sites is by localized electromagnetic (EM) resonances within the pores. In contrast, Otto et al. [16] maintained that "SERS active sites" are sites of atomic scale roughness (ASR) which by definition [17] exist also within the porous structure, and that the enhancement mechanism at active sites involved a "photon driven charge transfer" between metal and adsorbate, notwithstanding an additional EM enhancement not only at active sites, but at all sites.

In order to check the models we have performed Raman experiments on cold deposited Ag and Cu films exposed to CO, N_2, and O_2 as well as

0039-6028/85/$03.30 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)

ultraviolet photoemisson (UPS) [18] and thermodesorption (TDS) spectroscopy of these systems, and tested the influence of O_2 exposure on SERS of pyridine and ethylene.

In many publications on SERS, an overall enhancement of 10^6 is quite generally assumed which would allow at the same time high EM and appreciable "chemical" enhancement. However, the factor 10^6 is not warranted. Therefore, we review the relevant data and estimations from our laboratory in section 2. In section 3 we comment on the main points put forward in favour of the "localized EM resonance" model. In section 4 we present experimental evidence that the "chemical enhancement" of physisorbed oxygen is at least 50 times lower than of CO and N_2. From the observation of quenching of SERS of ethylene and pyridine by oxygen we deduce in section 5 that the reason for low "chemical enhancement" for oxygen is "selfblocking" of oxygen at SERS active sites of ASR. Section 6 demonstrates that the Raman signal is stronger when O_2 is physisorbed "on" "compact" Ag films than when it is physisorbed "in" porous Ag films. This result is at variance with the expectations based on the "localized EM resonance" model and will be tentatively explained in section 7. We summarize our conclusions in section 8.

2. On the magnitude of surface enhancement

In our laboratory, we have estimated the overall enhancement from experimental data in two cases:

(a) Cyanide adsorbed at a silver electrode [19]. In this case the Raman intensity of adsorbed cyanide was compared to the Raman intensity of CN^- in a 1M aqueous solution. Because of a special scattering geometry [20] the unknown focal depth of the collecting lens and the unknown waist of the laser focus were not involved in the comparison. Assuming a pyridine coverage per apparent geometric area of 1 $Å^{-2}$, an enhancement of 4×10^6 was obtained [20]. This surface coverage was within the same order of magnitude as the CN^- surface coverage measured by a radioactive tracer method [19], and hence an enhancement of 10^6–10^7 was reported in ref. [19].

(b) Pyridine adsorbed on a cold deposited silver film ($T_s = 130$ K) [21]. The intensity of the 996 cm^{-1} line of pyridine adsorbed to a Ag(110) face and in multilayers on Ag(110) was compared to the intensity of the 1006 cm^{-1} line of pyridine adsorbed on the "SERS active" film. In order to achieve the same intensity at 996 cm^{-1} from multilayers on Ag(110) than at 1006 cm^{-1} from the "SERS active film" the Ag(110) surface had to be exposed about 10^4 times more to pyridine than the "SERS active" film. Implicitly assuming the same sticking coefficient of pyridine to Ag(110), to the "SERS active" film and to condensed pyridine, an enhancement of "at least several 10^4" [21] was deduced. Since it has become clear in the meantime that there is no measurable

intensity enhancement for the first monolayer of pyridine on Ag(110) [22,23], it is now possible to extrapolate the linear dependence of the 996 cm^{-1} intensity for pyridine to low exposures, and the intensities at 1006 cm^{-1} (film) and 996 cm^{-1} (Ag(110)) at the same exposure. In this way, the data in fig. 2 of ref. [21] lead to an overall enhancement of some 10^3 for pyridine on a special silver film deposited at $T_s = 130$ K.

Note that the definition of the enhancement was different for CN^- and pyridine: In the first case, the reference was CN^- in aqueous solution, in the latter case pyridine on "atomically and macroscopically smooth" silver. Further, one cannot assign a certain enhancement value to a given silver sample, because there is "chemical specificity" [1].

In two cases, the "chemical enhancement" was estimated from experimental data from our laboratory; From the intensity dependence of pyridine Raman lines versus potential of a silver electrode an enhancement of 10–100 was inferred [24]. A different estimation, based on the ratio of C–H stretch mode to C–C stretch mode intensity of SERS of C_2H_4 on a coldly deposited silver film yielded a "chemical enhancement" of 40 to 80 [25].

If one assumes that the overall enhancement is simply the product of "classical" electromagnetic enhancement [1] and "chemical" enhancement by "photon driven charge transfer" [26], the "classical" enhancement for the activated silver electrode would be of the order of 10^4 to 10^6 and on a cold deposited silver film ($T_s = 130$ K) of the order of 10^1–10^3. Note, that we have neglected other possible enhancement mechanisms, and the possibility of rather high surface coverage per apparent cm^2 due to high roughness factors in the case of activated silver electrodes. The "classical" enhancement would be accordingly smaller.

In the case of the cold deposited films of about 2000 Å thickness we have neglected the possibility that pyridine may diffuse further than 100–200 Å into the film porosity (see section 3) where it is probably "out of sight" for Raman scattering. The overall enhancement would be accordingly higher.

3. On the "localized EM resonance" model

The conclusions of Albano et al. [12], described in section 1 are based on three points:

(a) "Cold condensed silver films are porous". This is an important observation on the way to the final understanding of SERS. It is corroborated by independent [27] work within our laboratory and the laboratory of Goldmann [18,13]. The definition of sites of ASR [17], which was given before the detection of the porosity is also applicable to the "internal" film surface. It is likely that a porous film contains more sites of ASR than a "nonporous" film.

(b) "Under the conditions of SERS activity, the pyridine molecules (the

first monolayer, exhibiting SERS in these films [2,1]) are inside the pores". This statement is based on two sets of experimental observations (1) and (2).
(1) The first set of observations concerns mainly changes in work function of porous and nonporous silver films, after exposing them at different temperatures to pyridine. The very plausible interpretation of these data is that at a temperature of 64 K and below, pyridine molecules are not mobile enough to migrate into the pores, whereas at temperatures of 78 K and higher pyridine diffuses into the pores. For a silver film, annealed at 129 K, exposed to pyridine at 129 K and covered by an amount of pyridine that would lead to a full monolayer coverage on a flat film, one third of the pyridine is "adsorbed on the surface" the remaining two thirds are inside the pores [12].
(2) After adsorption of pyridine at 18 K on porous Ag films Seki [28] found SERS of pyridine. After the substrate was warmed from 18 to 70–90 K the SERS intensity had increased by a factor of two. An earlier experiment had yielded an increase by about a factor of seven by warming up from 13 to 70 K [29]. This "activation cycle of the adsorbate" obviously promotes diffusion of pyridine into the pores.

We have repeated Seki's experiment, see fig. 1. (We use the following temperature notations: T_s substrate temperature during film deposition, T_A maximum annealing temperature, T_E exposing temperature and T_M temperature where the Raman spectra were recorded.) Our result corroborates those of Seki [28,29]. By annealing a silver film from 41 to 100 K after exposing it to 0.1

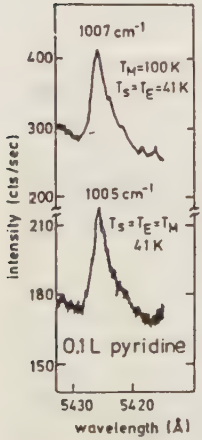


Fig. 1. Raman spectra of a silver film, deposited at $T_s = 41$ K, and exposed at $T_E = 41$ K to 0.1 L pyridine, taken at $T_M = 41$ K (lower spectrum) and after warming up to $T_A = T_M = 100$ K (upper spectrum). Note different intensity scales. Laser wavelength $\lambda_L = 514.5$ nm.

L pyridine, the inelastic scattering background is increased by a factor of about 1.7, the ν_1 breathing mode intensity by a factor of about three. Seki [28] found the ν_1 frequency at 1003–1004 cm^{-1}, here it is at 1005–1007 cm^{-1}, in both cases not dependent upon the annealing temperature. These frequency values indicate unambiguously that the SERS signal originates from pyridine not adsorbed at low index planes ((111), (100), (110)): The signal from pyridine adsorbed at atomically smooth parts of the surface is found at about 993 cm^{-1} (see the discussion and the relevant references in ref. [23]). Apparently, by diffusion of pyridine into the pores, more active sites become available to pyridine and the concentration of pyridine at active sites increases by a factor of 2 to 7. Note that this does not allow to discriminate between the two different concepts of active sites.

(c) "The field of the incident light is enhanced inside the pores". Calculations were performed by Albano et al. [12] for the laser field intensity enhancement on a regular cosine shaped grating on silver, characterized by the optical constants of bulk, well crystallized silver. The enhancement near the grating surface was presented along a normal to the average surface, the footpoint of this line being at the bottom of the groove. The field enhancement increased strongly from the "mouth" to the bottom of the "valley" [12]. On the top of "ridges" only very weak enhancement was found [12]. (Nevertheless, calculations by B. Pettinger – private communication – for a grating with 100 Å lattice constant and 18 Å top to bottom amplitude show that the field at the surface is minimal at the "bottom of the valley" and maximum on the "top of the ridges".) From this result [12] it was concluded that the enhancement inside the "pores" is about 4 orders of magnitude (which would fully account for all the observed enhancement, see section 2). According to Albano et al. [12], an additional contribution by short range charge transfer excitation (evidence in refs. [30,31,24,10]) though small would explain the chemical specificity. Accordingly, Albano et al. concluded that SERS active sites are within the pores. Sites of atomic scale roughness were ruled out as a major origin for SERS by Albano et al. [12]. This statement was based on a publication by Wood [32] who observed SERS of pyridine only after deposition of cold silver of at least 150 Å thickness.

Seki and Chuang presented thermal desorption spectra of pyridine from the Ag(110) surface [33], from Ag island films [34] and from cold deposited and annealed silver films [15]. In an attempt to generate a high density of silver adatoms, Seki [35] deposited small amounts of silver (up to about 10 monolayers) onto a non-SERS active silver film cooled to 10 K, and was not able to detect any appreciable SERS signal with pyridine. He also deposited silver on top of a pyridine layer on a silver surface and still could not detect any SERS. Based on these observations and the report by Albano et al. [12] of the porous structure, Seki and Chuang [15] support the interpretation of Albano et al. [12] and term the SERS active sites "cavity sites".

Electromagnetic field calculations for an idealized model of a porous film were presented by Wirgin and Lopez-Rios [36,37]. The model consists of rectangular grooves, for instance 70 to 200 Å wide, regularly spaced at 1000 Å and of various depth of the order of 100–1000 Å [36]. The grooves are kind of waveguides. For certain combinations of incident frequency and depth the field resonates within the grooves – leading to a quadratic field enhancement near the middle of the grooves of up to 700 [36] – which would lead to a "classical enhancement" for molecules at these positions of 4.9×10^5 [36]. The field enhancement in the local waveguide responses is maximum at the "mouth" of the grooves and minimum at the "bottom" [37]. (This corresponds to the belly of the standing wave in a closed waveguide, at a distance of $\lambda/4$ from the short circuited end of the waveguide.) If the depth of the grooves is diminished the resonance frequencies increase, and consequently for a given laser frequency one will observe a resonance at a certain groove depth.

The experimentally well documented annealing of the cold deposited silver films ("SERS activity", e.g. ref. [38]; optical properties, e.g. ref. [39]) is envisioned by Lopez-Rios and Wirgin [37] as a decrease of the groove depth – in this way, the SERS signal of pyridine as a function of temperature during annealing [38] and the general increase of the reflectivity and the blue shift of the excess optical absorption is qualitatively matched by the model [37]. The short range "first layer" enhancement [21] is explained by the EM enhancement in the narrow grooves, the long range enhancement by surface plasmon polariton resonances at the smooth parts of the surface between the grooves [37].

Assessing the arguments of refs. [12,15,36,37] for a model of SERS active sites in pores, active by local electromagnetic resonance, we think two points are well substantiated by experimental results: (1) porosity of the cold deposited films and (2) activated migration of pyridine into the pores. In contrast, there is no experimental observation indicating strong electromagnetic enhancement within the pores. The arguments are based only on calculations for highly idealized structures, the optical constants of silver being those of well crystallized silver. The results depend on the idealizations – in one case the maximum enhancement is at the "bottom" of the "pores" [12], in the other case at the "mouth" of the "pores" [37]. In the case of the grating structure, the calculations of Albano et al. [12] and of Pettinger (private communication) are in disagreement.

The hypothesis that SERS active sites might be sites of atomic scale roughness, which by definition [17] exists also within the porosity, was discarded on the ground of two experiments by Wood [32] and by Seki [35] where SERS of pyridine was not found for small thicknesses (< 150 Å [32] or smaller than 10 monolayers [35]) of cold deposited silver on "smooth silver". Nevertheless, SERS of ethylene was observed for silver films, 30 Å thick, deposited at 120 K on a polished copper substrate [40]. Experimental evidence for SERS by

"chemical enhancement" in the presence of steps, of surface defects and of only 20 Å of "cold deposited" silver on "smooth silver" has been reviewed in [16].

Most researchers in SERS (also Albano et al. [12] and Seki and Chuang [15]) do agree that there are at least 2 contributions to the overall enhancement, a "classical" electromagnetic one and a "chemical" one [1]. The "chemical contribution" by CT excitations between metal and adsorbate is now well documented by experiments ([26] and references therein) (see also section 2).

An experimental test of the contribution of the electromagnetic field enhancement to the overall enhancement should be possible for an adsorbate with low "chemical enhancement". Such an adsorbate is physisorbed oxygen, as will be shown in the next section. It is probably "self-blocking", as described in section 5.

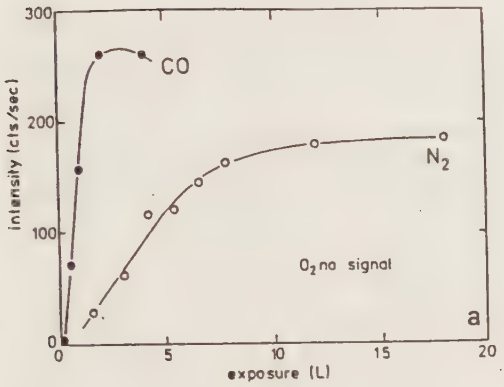
4. Raman spectroscopy of CO, N_2, and O_2 physisorbed in porous silver and copper films

The relative Raman cross sections of gaseous CO, N_2, and O_2 are 0.9 : 1 : 1.2, the absolute cross section of N_2 is $(2.6 \pm 1) \times 10^{-31}$ cm^2/sr at 5145 Å [41] – the stretch frequencies are at 2143, 2330, and 1556 cm^{-1}, respectively [42]. Classical EM enhancement is not chemically specific – for comparable coverages or comparable weakly adsorbed quantities of CO, N_2, and O_2 in the pores, one should therefore expect comparable Raman intensity.

Oxygen may exist as "physisorbed" or "chemisorbed" dioxygen or as "atomic" oxygen on silver surfaces. The transition from physisorbed O_2 (adsorbed at ca. 30 K) to chemisorbed O_2 and to dissociated oxygen has been observed by ultraviolet (UPS) and X-ray (XPS) electron spectroscopy [18] for temperatures above 40–70 K. The transition from chemisorbed O_2 to atomic

Table 1
O–O stretch frequency of dioxygen adsorbed on various silver surfaces at various temperatures and O–Ag stretch frequency after dissociation of dioxygen

Surface	T (K)	Method	Frequency (cm^{-1})	
O_2/Ag "cold" film	20	EELS	1545 [44]	"Physisorbed O_2"
O_2/Ag(110)	100–113	EELS	640 [45]	"Chemisorbed O_2"
			628 [46]	
O_2/Ag "cold" film	125	SERS	697 [43]	"Chemisorbed O_2"
			1053 [43]	
O/Ag(110)	300 [45]	EELS	325 [43]	"Atomic O"
	> 193		324 [46]	
O/Ag "cold" film	200	SERS	335 [43]	"Atomic O"



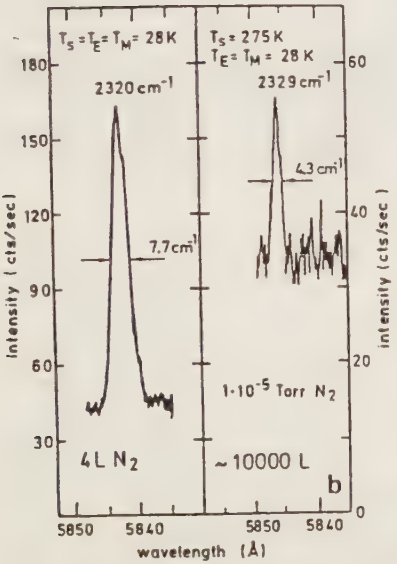


Fig. 2. (a) Peak intensity of the Raman bands of CO and N_2 adsorbed on cold deposited thick (~ 2000 Å) silver films versus exposure. For CO: $T_S = T_E = T_M = 33$ K, for N_2: $T_S = T_E = T_M = 29$ K. $\lambda_L = 514.5$ nm, ca. 50 mW incident power. No signal in the range of 1400–1600 cm^{-1} was observed in the case of O_2 exposure. (b) Raman spectra of a silver film, deposited at $T_S = 28$ K, and exposed at $T_E = 28$ K to 4 L N_2 and a silver film, deposited at $T_S = 275$ K and exposed at $T_E = 28$ K to about 10^4 L N_2.

oxygen has also been observed by SERS [43]. The stretch vibration of physisorbed O_2 on silver was found at 192 meV or 1545 cm^{-1} by electron energy loss spectroscopy (EELS) [44]. The relevant data on the stretch vibration of adsorbed dioxygen and the O–Ag vibration of adsorbed atomic oxygen are compiled in table 1.

Fig. 2a gives the peak intensities of the SERS signals of porous silver films deposited at $T_s = 29$ K or 33 K and exposed to CO and N_2 at $T_E = 29$–33 K and measured at $T_M = 29$–33 K as a function of exposure. (Throughout this paper, all pressures and exposures are given in uncorrected gauge readings.)

The details on the line shapes and positions of the C–O stretch band will be given elsewhere [47], they are not relevant for the present discussion. An example of the observed N_2 SERS band is given in fig. 2b. The N_2 band at 2320–2321 cm^{-1} does not shift with exposure upto 20 L. The halfwidth is about 8 cm^{-1}. Under static N_2 gas pressure of 10^{-6} Torr it shifts 2–3 cm^{-1} upwards. The Raman band of N_2 condensed on a compact Ag film is at 2329 cm^{-1} (see fig. 2b, right). Our results for CO and N_2 are at variance with those of Moskovits and DiLella [48], who observed a much higher SERS intensity for CO compared to N_2 as well as those of Schmeisser et al. [31] who reported a charge transfer excitation for CO, but none for N_2 adsorbed to "SERS active" silver films, though the energy of the affinity levels of CO and N_2, both the free molecules and upon adsorption on silver are in near agreement [50]. The reasons for these discrepancies are unknown.

The most important result in our context is the complete absence of an O_2

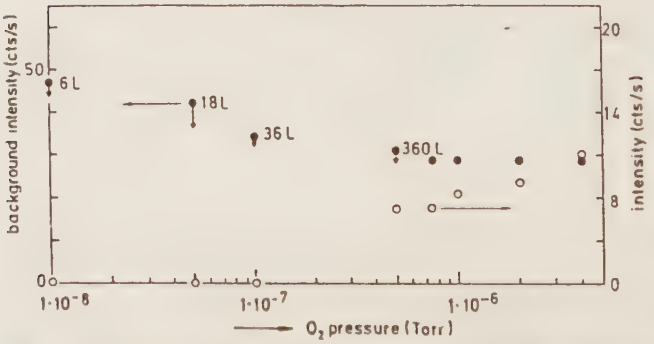


Fig. 3. Variation of the intensity of the inelastic background (full points) and the peak intensity of the O_2 stretch band at 1540–1550 cm^{-1} (open circles) during exposure of a cold deposited ($T_s = 37$ K) film to O_2 at $T_E = 37$ K. All measurements at $T_M = 37$ K. Static O_2 gas pressure during data aquisition is given on the abscissa, time integrated exposures are given near the peaks. Vertical arrows denote decrease of background during aquisition of a spectrum (see fig. 4a, spectrum at 1×10^{-7} Torr). $\lambda_L = 514.5$ nm, 50 mW.

Raman band for exposures up to at least 100 L (see fig. 3) in the range around 1545 cm^{-1}, where it had been observed by EELS after exposure of a cold deposited film to 0.8 L O_2 at 20 K [44] (see table 1).

The results of O_2 exposure at static pressures of different individual cold deposited silver films are given in figs. 3 and 4. The inelastic background intensity drops considerably during exposures between 0 and 36 L and a weak

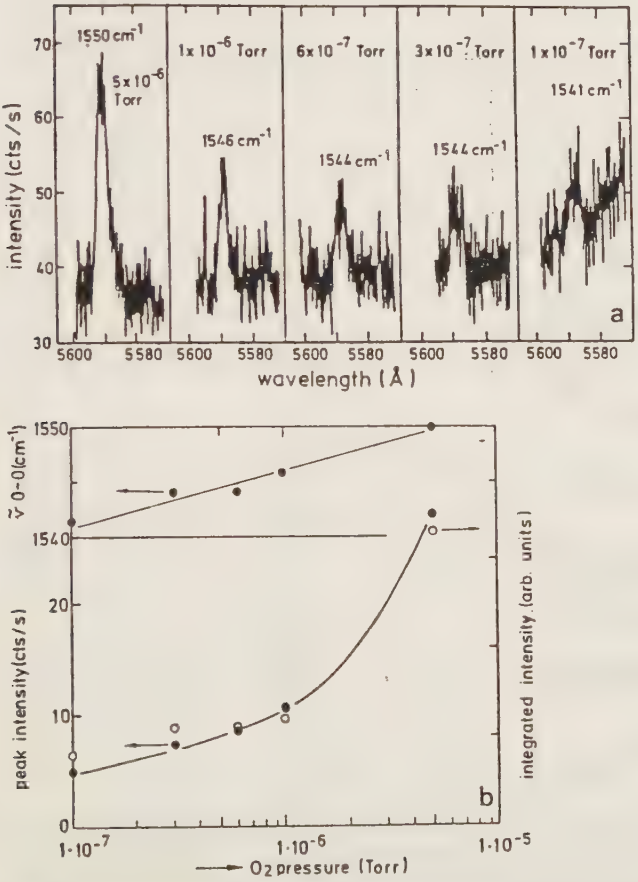


Fig. 4. (a) Raman spectra of a silver film (T_s = 33 K) exposed at T_E = 33 K to static O_2 pressures. Development of the O_2 Raman band. λ_L = 514.5 nm, ca. 50 mW. (b) Line position, peak intensity (full points) and integrated band intensity (open circles) evaluated from the spectra in (a).

stretch signal between 1540 and 1550 cm^{-1} eventually appears between exposures of 36 and 360 L at increasing O_2 pressure, see fig. 3. Other examples of the O_2 stretch band spectra, intensities and line positions at different static O_2 pressures are displayed in fig. 4. In contrast to the missing signal from physisorbed O_2 at exposures up to at least 100 L (figs. 2a and 14), a signal of dissociated oxygen around 335 cm^{-1} is already observed at low exposures, but does not increase with increasing exposure above 5 L (see fig. 5). A signal in the range of 700 and 1000 cm^{-1} indicative of chemisorbed oxygen (see table 1) was never observed at these low temperatures – in agreement wit the results of photoemission [18].

The failure to observe a Raman signal of physisorbed O_2 at exposures below 100 L could be caused by the following possibilities:

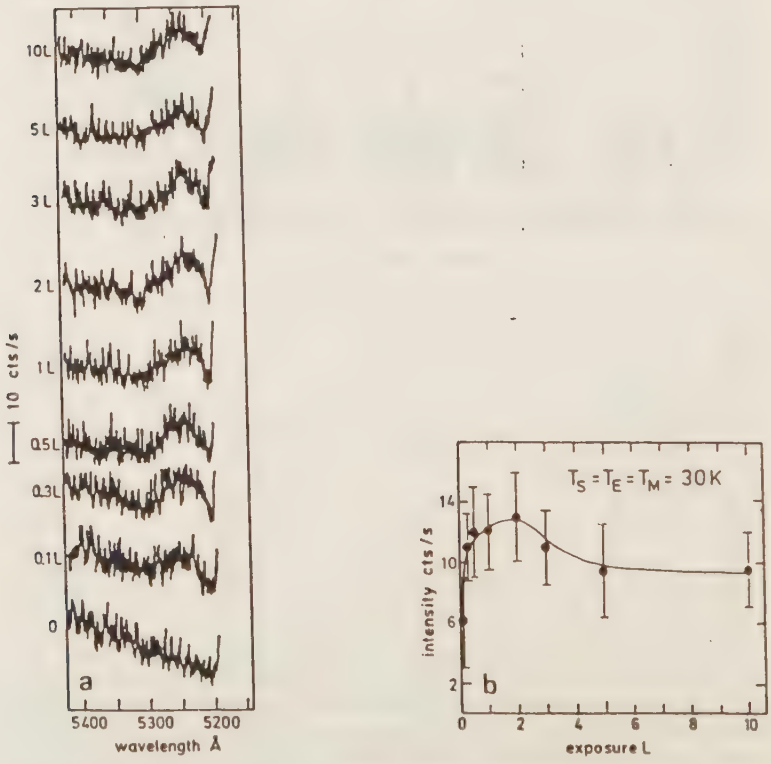


Fig. 5. (a) Raman spectra of a silver film, deposited at $T_s \approx 30$ K and exposed to 0.1–10 L O_2. (b) Raman intensity at a Stokes shift of 335 cm^{-1} as function of exposure to O_2.

(a) Compared to CO and N_2, the sticking of oxygen to silver at $T_E \sim 30$ K is negligible.
(b) Oxygen does not enter the porosities.
(c) Oxygen is present within the pores, but only in dissociated form.

All these possibilities can be excluded:

(a) When a "compact" silver film, deposited at T_s = RT (room temperature) is cooled to 30 K and exposed at $T_E = 30$ K to oxygen, the intensity of a photoelectron spectrum of physisorbed oxygen saturates already after an exposure of 3 L [18] (see fig. 7). This indicates a high sticking coefficient at 30 K. Multilayer condensation of O_2 on such a "compact film" at $T_E = 30$ K already starts at a pressure of 10^{-7} Torr, as observed by an increase in the elastically scattered light. The quantity of desorbed Xe, N_2, and O_2 from cold deposited Ag after exposure of 1 L is of the same order of magnitude, see fig. 6. In this case, all films were deposited at $T_s = 40$ K, and exposed at $T_E = 40$ K, but the film to be exposed to O_2 was annealed before exposure to 104 K in order to avoid the complications due to dissociation of O_2 (see discussion and point (c) below). Annealing to 104 K does not yet close the pores [12,13].

(b) The porosity of cold deposited silver films was demonstrated by exposing them to Xenon and subsequent photoelectron spectroscopy (UPS) and thermodesorption spectroscopy (TDS) [12,13]. Whereas TDS proved that Xenon was adsorbed at low exposures, an UPS spectrum was only observed at comparatively high exposures, because at low exposures most of the adsorbed Xe is "deeper" inside the film than the escape depth of the photoelectrons (for

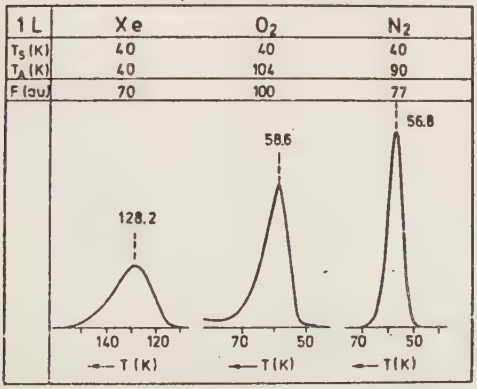


Fig. 6. TDS spectra of Xe, O_2 and N_2 from 3 silver films, deposited at $T_s = 40$ K and exposed to 1 L of Xe, O_2 and N_2 at $T_E = 40$ K, respectively. Films to be exposed to O_2 and N_2 were annealed before exposure to $T_A = 104$ and 90 K, respectively. The time integral F of the mass spectrometer signal is given in the same arbitrary units for all three gases.

about 9 eV kinetic energy of the Xe $5p_{3/2}$ photoelectrons about 20 Å). In order to obtain the same Xe $5p_{3/2}$ intensity for a $T_s = 30$ K film than for a $T_s = 300$ K film, the $T_s = 30$ K film must be exposed to Xe about 20 times more than the $T_s = 300$ K film (see fig. 10 in ref. [16]). Hence, the "roughness factor" for our $T_s = 30$ K film of about 2000 Å thickness is about 20. This is in reasonable agreement with the measurement of the surface area of copper films deposited at $T_s = 90$ K [14], from which one may deduce a roughness factor of about 10 for a Cu film of 600 Å thickness. Provided that the sites of ASR are evenly distributed over the entire film surface, the great majority of them would be "out of direct sight" for a beam of molecules directed towards the film.

The examples for UPS (fig. 7) and TDS (fig. 8) of cold deposited silver films exposed to O_2 show the analogous case to Xe exposure, which proves that oxygen enters the "pores". The decrease of the temperature of maximum desorption with the annealing temperature T_A indicates the eventual annealing of the porosity. The absent desorption peak in the first desorption cycle of a freshly deposited film (spectrum a in fig. 8) is caused by the dissociation of O_2, see below.

The roughness factor deduced from the UPS measurements of physisorbed O_2 in fig. 7 is again of the order of 20. The higher intensity above 50 L exposure for the $T_s = 30$ K film compared to the compact film means that there are more adsorption sites for O_2 within the escape depth of 20 Å. This is plausible.

(c) The Raman spectra in fig. 5 and the spectrum number a in fig. 8

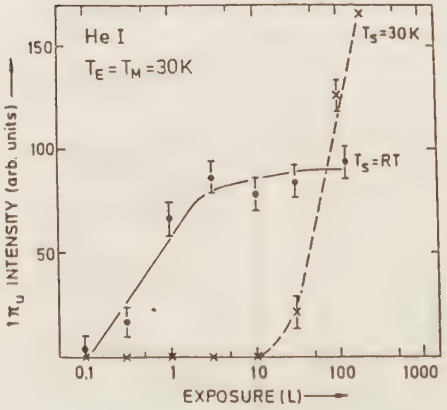


Fig. 7. Intensity of the HeI photoemission $1\pi_u$ band of physisorbed O_2 on silver films versus O_2 exposure at $T_E = 30$ K. Measurements performed at $T_M = 30$ K, for two films, deposited at T_s = RT (room temperature) and $T_s = 30$ K. The intensity is normalized with respect to the Ag 4d band intensity of the unexposed films. (From ref. [18].)

indicate that at least a fraction of the adsorbed O_2 dissociates. Physisorbed O_2 desorbs between 40 and 70 K, whereas atomic oxygen apparently does not desorb below RT. (On Ag(110), atomic O desorbs at about 500 K [45] or 583 K [46], subsurface oxygen not below 723 K [46].) The saturation of the Raman signal of atomic oxygen at O_2 exposures above 5 L (fig. 5), the observation of an UPS spectrum of physisorbed O_2 already at exposures of 20 L (see fig. 7 and [18]) and the formation of an oxygen monolayer not below 50 L (see fig. 7) show that only a fraction smaller than 10% of a monolayer of O_2 dissociates.

As a further check of the limited O_2 dissociation we compared the quantity of O_2 desorbed from a "compact" film deposited at T_s = RT and from several freshly deposited films at T_s = 40 K, after various exposures to O_2 (see fig. 9). Note that for every exposure between 1 and 100 L a fresh film was deposited.

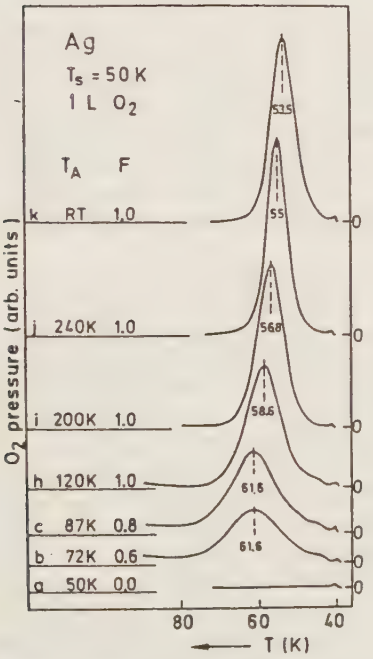


Fig. 8. Sequence of thermodesorption spectra b–k (d–g not displayed) after exposing a ca. 2000 Å thick silver film, deposited at T_s = 50 K to 1 L O_2 at T_E = 40 K. The highest temperatures T_A reached in earlier thermal desorption cycles after an exposure to 1 L O_2 are given to the left of the spectra. The first thermodesorption spectrum a shows no desorption of O_2 after the first 1 L exposure due to complete dissociation of the oxygen (see text). The time integral F of the mass spectrometer signal is given in arbitrary units to the left of the spectra.

These results indicate that the first adsorption after exposure of less than 5 L of the porous films is dissociative (for a film deposited at $T_s = 40$ K) but that adsorption at higher exposures (> 5 L) or subsequent exposures (fig. 8) leads to physisorbed O_2. This is in agreement with the results in fig. 5.

The temperature of O_2 desorption from the films deposited at 40 K (ca. 64 K after 10 L exposure, see fig. 9a) is considerably higher than 53.5 K for a room temperature annealed film (see fig. 8), than 44 K for a Ag(111) surface and a film deposited at RT, and than 37–40 K for O_2 multilayer desorption [72]. This is probably due to the O_2–silver coordination being different from that of O_2 on an atomically smooth surface and perhaps also due to diffusion (out of the pores) limited desorption. Only the desorption structure near 51.6 K (see fig. 9a) after 100 L exposure may be due to O_2 physisorbed at the "outer surface" or the "mouth of the pores". This is in agreement with the independent estimate above of the full coverage of the "internal surface" of the "filling of the pores" only above 50 L O_2 exposure. Again we reach the conclusion that less than 10% of a monolayer of O_2 dissociates [51].

In summary: Physisorbed O_2 resides within the "pores", but yields a Raman signal, which is at least 50 times smaller than that of CO and N_2 (as inferred from the CO and N_2 intensities of about 200 counts/s (fig. 2a) and the noise of about 4 counts/s (fig. 4a). At $T_E \approx 30$–40 K, the signal of physisorbed O_2 is submerged in the noise up to exposures above 100 L, where monolayer formation is certainly complete.

If monolayer formation of O_2 or "filling of the pores" is complete only at exposures of about 50 L and if, according to the results of fig. 6, O_2 and N_2 have similar sticking coefficients at $T_E \approx 30$ K, why does the SERS intensity of CO and N_2 saturate at exposures of 3–8 L (see fig. 2)? In our opinion, this may reflect the fact that only a fraction (of the order of 1–10%) of the adsorption sites at the surface of the porous film are sites of ASR [16]. Note that according to ref. [16] the existence of "SERS active sites" of ASR is only one of the necessary conditions for SERS. Another condition is that the affinity levels of the adsorbates must allow a resonant charge transfer. We will present a tentative explanation for the absence of SERS of O_2 in the next section.

Qualitatively the same results were obtained for CO, N_2, O_2 on cold deposited copper films (see fig. 10). The intensity of the integrated CO stretch band near 2104 cm^{-1} saturates at exposures near 5 L. N_2 displays a double Raman band near 2285 and 2110 cm^{-1}, saturating at about 10–15 L exposure. In contrast, oxygen exposure did not yield any Raman signal in the wavenumber range 700–2200 cm^{-1}, only a structure below 700 cm^{-1}, assigned to a small fraction of atomic oxygen. According to UPS data of Schmeisser and Jacobi [52], O_2 is physisorbed on Cu below 70 K, only being transformed into chemisorbed O_2 at about 70 K.

TDS proved that N_2 and O_2 had adsorbed on the copper films – the difference in coverage after the same exposure not exceeding one order of

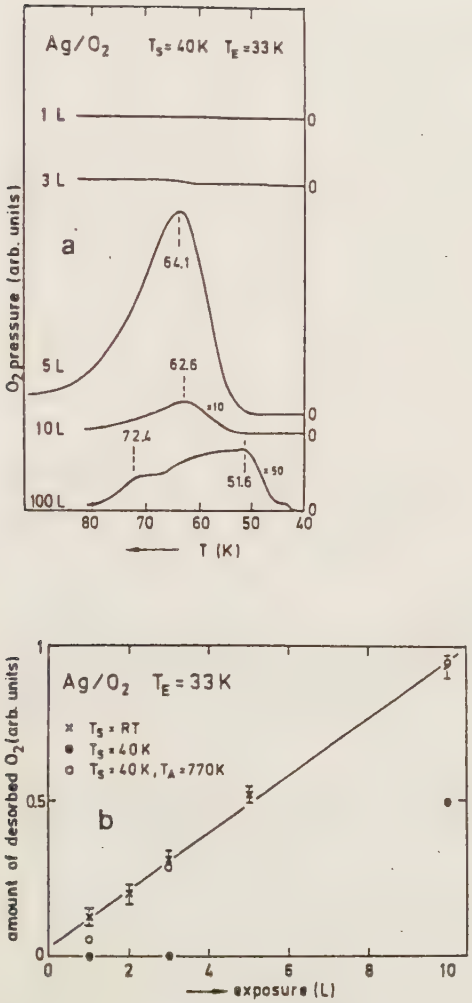


Fig. 9. (a) Thermodesorption spectra of five freshly deposited (T_s = 40 K) ca. 2000 Å thick silver films exposed to 1, 3, 5, 10 and 100 L oxygen at T_E = 33 K. The arbitrary units of O_2 pressure are slightly different for the 5 L spectrum – therefore this spectrum is not considered in (b). (b) Quantity of O_2 desorbed from a "compact" film, deposited at T_s = RT for 5 exposures to O_2 (crosses) and from 3 different freshly deposited (T_s = 40 K) films exposed to 1, 3 and 10 L O_2, respectively, before (solid circles) and after annealing to T_A = 770 K (open circles).

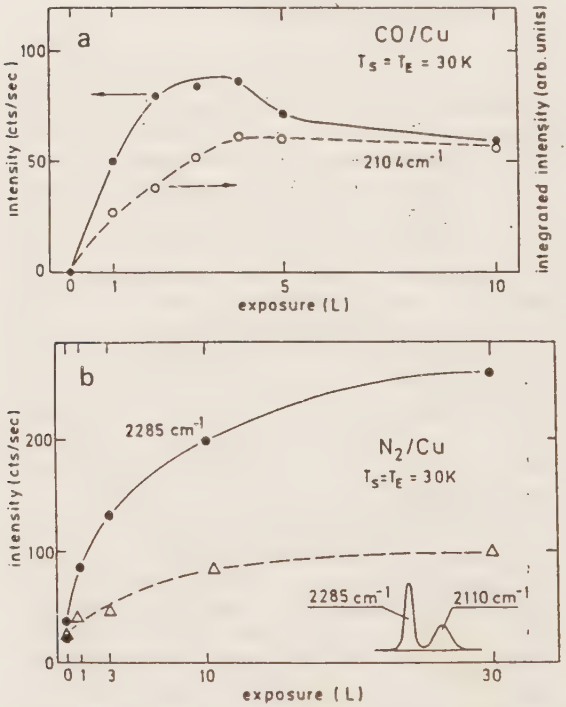


Fig. 10. SERS intensities of cold deposited ($T_s = 30$ K) copper films, exposed at $T_E = 30$ K. $\lambda_L = 647.1$ nm, ca. 100 mW. (a) Peak (solid circles) and integrated (open circles) intensity of the C–O stretch band at 2104 cm^{-1} versus CO exposure. (b) Peak intensity of the Raman bands at 2285 cm^{-1} (solid circles) and 2110 cm^{-1} (open triangles) versus N_2 exposure.

magnitude. The lower desorption temperature after annealing, recooling and reexposing the copper films demonstrates that also for copper films N_2 and O_2 enter into the "pores".

5. The influence of oxygen postexposure on SERS of pyridine and ethylene

When a porous film already exposed to species A is postexposed to species B, the "localized EM resonance" model would predict 3 possibilities. Either the pores are already "filled" by species A, species B cannot "penetrate" and therefore is not observed by Raman scattering. Or, species B replaces species A, or, there is still "free space" for B, then also SERS signal of B should be

observed. We have tested the third case for two samples:

(a) A cold deposited silver film ($T_s = 32$ K) was exposed to 10 L of ethylene (C_2H_4). (For a film with $T_s = 120$ K, Pockrand [53] obtained saturation of SERS of ethylene at about 10 L exposure.) Subsequent exposure to O_2 at $T_E = 32$ K diminished SERS of ethylene considerably – for the C–C stretch mode ν_2 and the CH scissor mode ν_3 to only 5% of the original intensity after 3 L of O_2, see fig. 11a. No new lines appeared in the range of ν_7 to ν_2 (ca. 900 to 1700 cm^{-1}) and in the range of the C–H stretch vibrations. The only change apart from the intensity of the C_2H_4 Raman bands was the appearance of a structure similar to that in fig. 5, of similar intensity, which we assign to atomic oxygen. Preexposure of a $T_s \approx 30$ K film to 2 L of oxygen and postexposure to C_2H_4 yielded only a relatively weak Raman signal of C_2H_4, demonstrating that the sequence of exposure to C_2H_4 and O_2 is not decisive (of course, the effect is better demonstrated by preexposure to C_2H_4).

(b) A porous copper film ($T_s = 120$ K) was exposed of 1 L of pyridine. The pyridine breathing mode (at ~ 1010 cm^{-1} [9]) intensity falls by a factor of 30 after 3 L exposure to O_2, see fig. 11b. No features appeared apart from a low frequency band assigned to atomic oxygen.

So, there is no SERS of O_2 after the first 3 L of O_2 dissociated, as discussed in the last section, and SERS of pyridine and ethylene is nearly completely quenched with only 3 L of O_2. In every case, the surface coverage of pyridine, ethylene or oxygen is of the order of 0.1 monolayers. Qualitatively the same results were obtained for a $T_s = 120$ K silver film, preexposed to pyridine and postexposed to O_2 as well as for a copper film ($T_s = 120$ K) preexposed to ethylene and postexposed to O_2.

We may safely exclude that a small fraction of a monolayer of oxygen changes the classical electromagnetic resonances in such a drastic way. This explanation is also ruled out by the fact that the intensity of the C–H vibration of C_2H_4 at 2998 cm^{-1} does barely change (see fig. 11a).

A chemical reaction between oxygen and ethylene at temperatures below 170 K and especially at $T_E \approx 30$ K is ruled out by the TDS results in fig. 12. The desorption peak of C_2H_4 "in" porous films at ca. 112 K is only shifted to ca. 154 K by the postexposure to 2 L O_2. The integrated quantities of desorbed C_2H_4 are within an error margin of 6–9% independent from the postexposure to O_2. This demonstrates that (atomic) oxygen does not react with C_2H_4, but only raises the desorption temperature by about 30 K. Our result is in qualitative agreement with the observation that atomic oxygen on Ag(110) strongly promotes adsorption of ethylene at $T_E \approx 113$ K, but that ethylene does not react with oxygen at these low temperatures [54] but only above 330 K [55].

The observed intensity variations of the ethylene SERS bands with O_2 exposure resemble those of pyridine adsorbed at silver electrodes when the potential is made more anodic [24]. In this case, Cl^- ions are contact adsorbed at the silver surface, and the electron affinity level of pyridine is shifted to

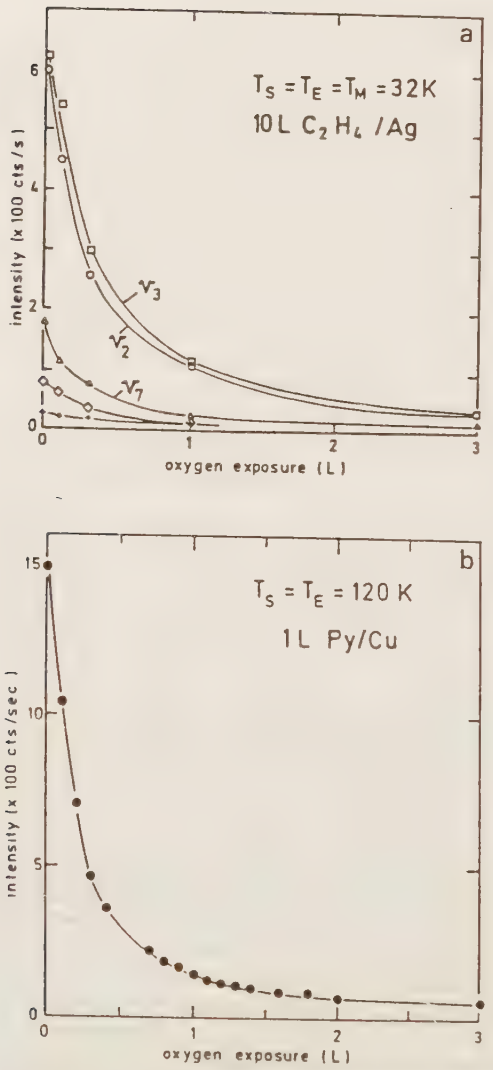


Fig. 11. (a) Variation of the peak intensity of the Raman bands of the ν_2, ν_3, ν_7, and the C–H vibration at 2970 cm^{-1} (diamonds) and 2998 cm^{-1} (crosses) of a silver film ($T_s = 32$ K) exposed to 10 L C_2H_4 at $T_E = 32$ K versus post-exposure to O_2. (b) Variation of the peak intensity of the 1010 cm^{-1} Raman band (total symmetric breathing vibration) of a copper film ($T_s = 120$ K) exposed to 1 L of pyridine at $T_E = 120$ K versus postexposure to O_2.

higher energy with respect to the Fermi level of silver, thus tuning the affinity level out of resonance with the laser photons [26].

Consequently, we tentatively explain the results of fig. 11 (already briefly mentioned in ref. [16]) and of the last section thus: The Raman signal of C_2H_4 and C_6H_5N originates from molecules at special sites of ASR [16], mostly situated within the porous structure. O_2 adsorbed at these sites (which themselves are stable at ca. 30 K) [51] dissociates whereas it is physisorbed at the majority of surface sites. Preadsorption of C_2H_4 or C_6H_5N at these sites does not prevent dissociation of oxygen at these sites upon O_2 postexposure.

Atomic oxygen at these sites is partly or fully negatively charged (an indication is the increase in work function [18]). Hence it will tune molecules adsorbed at these sites out of resonance – analogous to the situation at a silver electrode surface. In this sense, O_2 is "self-blocking" because under the

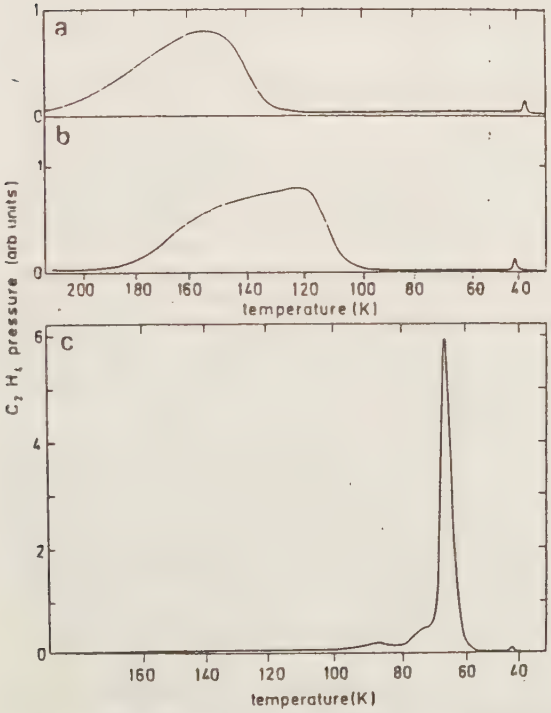


Fig. 12. Thermal desorption spectra of silver films for mass 27 ($C_2H_3^+$). (a) $T_s = T_E = 30$ K, 10 L C_2H_4, 2L O_2. (b) $T_s = T_E = 30$ K, 10 L C_2H_4. (c) $T_s = 290$ K, 10 L C_2H_4, $T_E = 30$ K.

conditions of $T_s \approx T_E \approx 30$ K it dissociates at the special SERS active sites existing at $T_s \approx 30$ K for silver [51] and at $T_s \approx 130$ K for Cu.

The "blocking" of SERS active sites of ASR by dissociated oxygen may also account for the absence of SERS of pyridine on oxygen contaminated coldly deposited aluminum films, as pointed out in ref. [56]. Active sites of atomic scale roughness in chemisorption of oxygen on Al films have also been observed by chemiluminescence [57].

The postulated blocking is analogous to the quenching of SERS from silver electrodes by a small fraction of a monolayer of non-noble-metal atoms [58–63]. The first demonstration of "SERS activation" by 1.3 monolayers of Ag deposited on Au was reported by Loo and Furtak [64]. A recent experiment by Gao and Lopez-Rios [65] on cold deposited silver films show that SERS of pyridine is strongly reduced by Pd submonolayer coverages, and a partial reenhancement is obtained by subsequent deposition of less than a silver monolayer. This is in line with our reasoning on the nature of active sites [16].

6. Comparison of the Raman signal of O_2 physisorbed on "porous" and on "compact" silver films

Pockrand and Otto [38] had observed an irreversible annealing of the "SERS activity" of cold deposited silver films at temperatures about 150 K. The porosity (as well as a large majority of ASR sites and bulk defects) is annihilated in this range. Albano et al. [12] assign the loss of SERS activity to the loss of pores and consequently to the loss of local electromagnetic resonance enhancement. The possibility that an annealed film could display a higher EM enhancement but have less [16] or nearly no "active sites" was not considered by Albano et al. [12]. As shown in section 3, the "chemical enhancement" of physisorbed oxygen is at least 50 times lower than that of pyridine, CO, and N_2, probably by "self-blocking" (section 5).

Physisorbed oxygen is therefore an ideal probe for EM resonances. Its adsorption under constant O_2 pressure should lead to higher O_2 concentration per apparent area for a porous film (cold deposited), because the roughness factor (ratio of real surface area to the apparent area) is higher for a porous film, provided the adsorption isotherm does not depend on film structure nor on the surface concentration of atomic oxygen (the latter point can only play a role to up to 2 adsorbed monolayers). The higher degree of atomic scale roughness of the porous films probably will lead to higher coverage of the porous film.

The SERS signal of pyridine adsorbed after 1 L exposure of a silver film deposited at 120 K decreased by at least a factor of 100 after annealing to 270 K, recooling to 120 K and reexposing to 1 L pyridine [38]. In the sense of the arguments of Albano et al. [12] one should therefore expect for "SERS of

physisorbed oxygen" at least 2 orders more intensity for adsorption on a cold deposited porous silver film compared to a "compact" room temperature deposited film.

This experiment was performed by depositing two thick silver films (ca. 2000 Å, deposition rate ca. 10 Å/s) onto the same copper substrate. The first film (the "compact film") was deposited at room temperature – then the substrate was cooled down within 30 to 40 min to 30 K and a second silver film (the "porous film") was deposited. During this second deposition, additional deposition on the first film was excluded by silver vapour beam apertures. The relatively short cooling time of the first film and a pressure below 2×10^{-10} Torr prevent its contamination. (No Raman signal of contaminants, for instance of carbon, was detected during the time of cool-down.) Immediately after formation of the second film, both films were exposed to static O_2 pressures between 5×10^{-8} and 5×10^{-5} Torr, and spectra around 1550 cm^{-1} (see figs. 13 and 4a) were recorded, each within about 5 to 6 min. Spectra of both films were recorded in turn – by adjusting one or the other film into the laser focus.

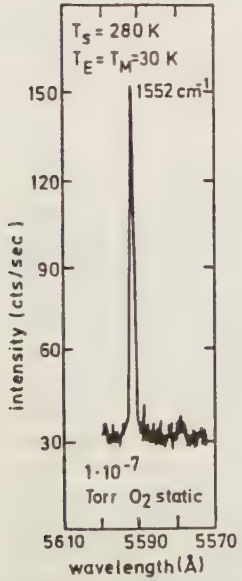


Fig. 13. Raman spectrum of a "compact" silver film, deposited at 280 K, cooled to T_E = 30 K and exposed to a pressure of 1×10^{-7} Torr O_2 (integral exposure during recording of the spectrum is around 360 L).

The Raman band of physisorbed oxygen on the "compact" film is at 1552 cm^{-1} and narrower than that from the porous films (see figs. 13 and 4a). The peak and integrated intensities of the physisorbed oxygen bands as function of exposure and static O_2 pressure are given in fig. 14. Contrary to the expectations on the basis of the "localized EM resonance" model, the signal from the "compact film" is clearly stronger. Above 10^{-7} Torr O_2, where a signal from the "porous film" is observed, the integrated intensity from the "compact" film is at least 3 times stronger than that from the "porous" film. As already discussed in section 3, slow growth of O_2 multilayers start at pressures of about 10^{-7} Torr.

7. On electron photon coupling and electromagnetic enhancement of silver films

The electromagnetic enhancement of a $T_s = 120$ K silver film was estimated as $10–10^3$, provided this factor is not shared with an additional enhancement mechanism (see section 2). The results in section 6 indicate a stronger EM enhancement for a room temperature deposited silver film compared to a film deposited at 30 K. This corroborates the results of ref. [9]. Ertürk et al. [9] observed that the Raman intensity of pyridine adsorbed at "non-SERS-active sites" grows with the deposition temperature T_s of copper films. This was attributed to increasing EM enhancement with increasing deposition temperature (120 to 250 K).

Ertürk et al. [9] also found the loss of the short range SERS signal at active sites at high T_s – corroborating the irreversible annealing of the "SERS activity" of cold deposited silver films [38]. This annealing probably reflects the loss of "chemical enhancement" by a loss of sites of ASR [38], which occurs when the porosity is annealed. When there is no or little "chemical enhancement", as for physisorbed O_2, or for pyridine not adsorbed at "active sites" [9], one observes the increase of EM enhancement by annealing the porosity, defects and sites of ASR, as already conjectured in ref. [66].

The increase of EM enhancement with T_s or T_A may be explained thus: It is usually accepted that the EM enhancement should be approximately proportional to ϵ_2^{-4} (or at least to ϵ_2^{-2}) (reviewed in ref. [1]) where ϵ_2 is the imaginary part of the frequency dependent dielectric constant. Low temperature deposited silver films contain more defects, where electron photon coupling is stronger than in well crystallized silver. (For details on the optical and electrical transport properties of cold deposited silver films see ref. [1].) ϵ_2 will increase with the concentration of defects. For a porous film ϵ_2 is comparatively high, EM enhancement comparatively low. At higher temperatures, when pores are no more formed or have been annealed, but the film is still "macroscopically" rough, EM enhancement is higher than on a "SERS active" porous film. Further experiments are planned to check this.

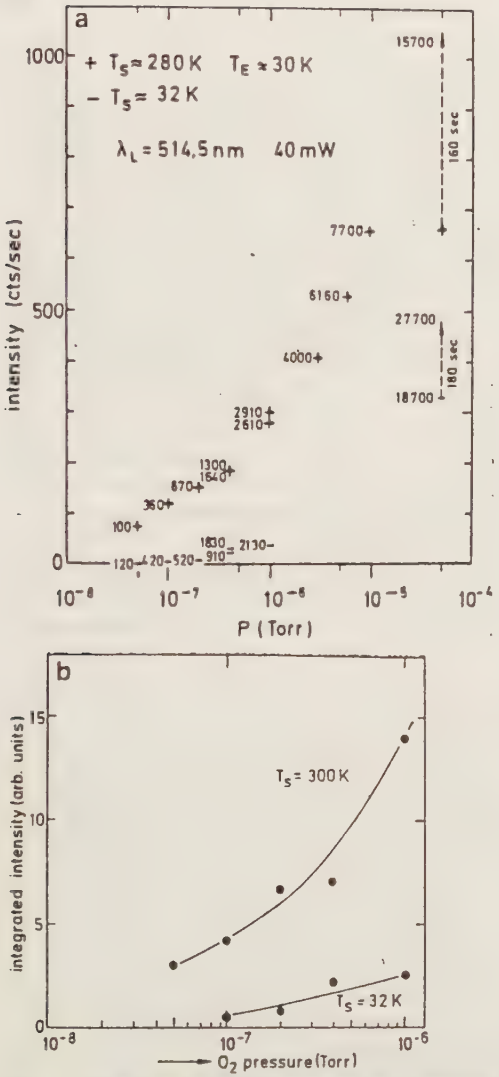


Fig. 14. (a) Peak intensity of the Raman band of O_2 physisorbed at $T_E = 30$ K on a "compact" (deposited at $T_s = 280$ K) (crosses) and a "porous" silver film ($T_s = 32$ K) (horizontal bars) versus static O_2 pressure. The approximate integral O_2 exposures during recording of the bands are indicated next to the crosses ($T_s = 280$ K) and bars ($T_s = 32$ K) of peak intensities. At 5×10^{-5} Torr, the spectrometer was set to the center of the Raman band near 1552 cm^{-1} and the intensity increase due to the growing condensed film recorded, for the "compact film" during 160 s (from ca. 7700 to 15700 L) and for the "porous film" for 180 s (from 18700 to 27700 L). Slow multilayer growth starts at 10^{-7} Torr static O_2 pressure. (b) Analogous to (a) but integrated intensities of the Raman band of physisorbed O_2.

8. Summary of main conclusions, comments

Cold deposited "SERS active" silver films are porous [12,13] – for our special films, deposited at $T_s \approx 30$ K and about 2000 Å thick, the roughness factor (area to which Xe or O_2 adsorbs with respect to the apparent geometric area) is of the order of 20. At 30 K, CO, N_2, and O_2 adsorb at low exposures first at sites of atomic scale roughness (ASR), the majority of which is inside the "pores". The SER intensity of CO and N_2 saturates, when these sites (of the order of 10% of all surface sites) are covered – the "chemical enhancement" at these sites is at least of the order of 50. Physisorbed O_2 does not and cannot show "chemical enhancement" at these sites (in the $T_s = 30$ K films) because it dissociates there [51]. This "blocking" of active sites of ASR by atomic oxygen explains the quenching of SERS of ethylene and pyridine by postexposure to small quantities (less than 10% of a monolayer) of oxygen and the absence of a Raman signal of physisorbed oxygen. The "blocking" occurs because negatively charged atomic oxygen shifts the affinity levels of adsorbed molecules out of resonance for "photon driven charge transfer resonant Raman scattering". The mechanism is analogous to tuning adsorbates out of resonance by changing the potential of silver electrode [26].

The electromagnetic enhancement of the $T_s = 30$ K films is not sufficient to raise the signal of a monolayer of physisorbed O_2 above the noise level. We are not yet able to give an upper limit for the contribution of EM enhancement to the overall enhancement.

Though a $T_s = 280$ K film is no more porous [12], hence cannot support the hypothetical EM resonances localized in pores and has less surface area, the signal of physisorbed and condensed oxygen is at O_2 pressures between 5×10^{-8} and 5×10^{-6} Torr stronger for the compact film than for the porous film. This means that the hypothetical localized electromagnetic resonance in the pores is weaker (or does not exist at all) than the EM resonance on "compact", but macroscopically rough films. The "active sites" are not the "pores" or "cavities" per se. The enhancement mechanism at active sites is not a "classical" EM mechanisms, as claimed by Albano et al. [12] and Seki and Chuang [15]. All results reported here are compatible with the notion of "SERS active sites", which are sites of ASR (or surface sites near bulk defects), the "chemical enhancement mechanism" there being due to "photon driven charge transfer excitations" [26]. Apparently, with increasing temperature T_s of film deposition or increasing temperature of annealing T_A, the concentration of sites of ASR and bulk defects decreases, leading to a decrease of "SERS active" sites of ASR and to an increase in electromagnetic enhancement [66].

We are aware of the difficulties of identifying the microscopic nature of SERS active sites by preparing stepped and kinked surfaces of silver single crystals [67]. The as yet negative results of Campion and Mullins [67] cast some doubt on the validity of our concept of "SERS active sites" of ASR. (On the

other hand, some results of Campion et al. are at variance with an experiment within our laboratory [23] and our interpretation [23] of the first layer enhancement observed on a stepped Ag(111) surface [68].) To clarify the issue, we will perform further experiments to test the model of SERS active sites. The concept of SERS active sites of ASR [16] is closely related to the concept of SERS from "surface complexes" [69,70] at silver electrode surfaces. In the latter case, the envisioned complexes contain besides silver (ad)-atoms (or ions [63,19]) and the adsorbate also (stabilizing [71]) anions (e.g. Cl^-) – with the exception of the proposed complex $Ag(CN)_3$ [19]. However, at cold deposited silver films, no anions are present, proving that the anions are not always the essential part of a "surface complex". Therefore, we prefer the notion of SERS active sites of ASR.

Acknowledgements

We thank A. Goldmann for a collaboration [13,18], A. Campion, T. Lopez-Rios and H. Seki for preprints, D. Schmeisser and B. Pettinger for private communications, J. Harris and B. Kasemo for bringing ref. [57] to our attention and the authors of ref. [12] for critical discussions.

References

[1] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984).
[2] I. Pockrand, Springer Tracts in Modern Physics 104 (1984).
[3] R.K. Chang, B.L. Laube, CRC Critical Rev. Solid State Mater. Sci. 12 (1984) 1.
[4] T.E. Furtak, in: Advances in Laser Spectroscopy, Vol. 2, Eds. B.A. Gartz and J.R. Lombardi (Wiley, New York, 1984) p. 175.
[5] A.G. Mal'shukov, in: Chemical Physics of Solvation, Eds. J. Ulstrup, E. Kálmán, R.R. Dogonadze and A.A. Kornyshev (Elsevier, Amsterdam, to be published).
[6] A. Campion, Comments Solid State Phys. 11 (1984) 107.
[7] V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich and Ya.M. Kolotyrkin, in: Advances in Physical Chemistry, Ed. Ya.M. Kolotyrkin (MIR, Moscow, 1982).
[8] H. Metiu and P. Das, preprint: The electromagnetic theory of surface enhanced spectroscopy.
[9] Ü. Ertürk, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 131 (1983) 367.
[10] T.E. Furtak and D. Roy, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1301.
[11] T. Watanabe, O. Kawanami, K. Honda and B. Pettinger, Chem. Phys. Letters 102 (1983) 565.
[12] E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt and N. Garcia, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2314.
[13] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Poster at ECOSS-6, York, 1984, and in preparation.
[14] J.A. Allen, C.C. Evans and J.W. Mitchell, in: Structure and Properties of Thin Films, Eds. C.A. Neugebauer, J.W. Newkirk and D.A. Vermilyea (Wiley, New York, 1959).
[15] H. Seki and T.J. Chuang, Chem. Phys. Letters 100 (1983) 393.
H. Seki, T.J. Chuang, J.F. Escobar and H. Morawitz, Surface Sci., submitted.

[16] A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, Ü. Ertürk and C. Pettenkofer, Surface Sci. 138 (1984) 319.
[17] Sites of atomic scale roughness (ASR) for an elemental single crystalline fcc lattice may be defined thus (when changes of lattice parameters by surface reconstruction are neglected): Surface atoms are those atoms whose coordination number (number of nearest neighbour atoms) is less than 12, but whose coordination number may be increased by adding further atoms to the crystal from outside without changing the position of atoms already present. Sites of ASR are given by those surface atoms, whose geometrical configuration with first neighbour surface atoms is different from surface atoms at (111), (100), and (110) surfaces. For a non perfect lattice dislocations, grain boundaries ending at the surface and stacking fault boundaries in the surface layer provide sites of atomic scale roughness. Further sites of ASR are related with special relaxations of lattice parameters by surface reconstruction. After ref. [1]. See also A. Otto, Phys. Rev. B27 (1983) 5132.
[18] J. Eickmans, A. Otto and A. Goldmann, Surface Sci. 149 (1984) 293.
[19] J. Billmann, G. Kovacs and A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 153.
[20] J. Billmann, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1979).
[21] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 35 (1980) 861.
[22] A. Campion and D.R. Mullins, Chem. Phys. Letters 94 (1983) 576.
[23] C. Pettenkofer and A. Otto, J. Physique 44 (1983) C10-337.
[24] J. Billmann and A. Otto, Solid State Commun. 44 (1982) 105.
[25] A. Otto, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 329.
[26] J. Thietke, J. Billmann and A. Otto, in: Dynamics on Surfaces, Eds. B. Pullmann and J. Jortner (Reidel, Dordrecht, 1984) p. 345.
[27] UPS data of Xe/Ag were obtained in collaboration with A. Goldmann before June 1983 in Duisburg (see fig. 10 in ref. [16]), TDS measurements to probe for the "unvisible" Xe were planned for December 1983 in Düsseldorf. A preprint of ref. [12] was received in September 1983. We had reproduced the TDS data of Albano et al. by January 14th, 1984 (deadline for submission of contributions to ECOSS-6). More data of UPS/XPS and TDS of Xe/Ag have been presented in ref. [13].
[28] H. Seki, Solid State Commun. 42 (1982) 695.
[29] H. Seki, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4412.
[30] Ph. Avouris and J.E. Demuth, J. Chem. Phys. 75 (1981) 4783.
[31] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Chem. Phys. Letters 87 (1982) 324.
[32] T. Wood, Phys. Rev. B24 (1981) 2289.
[33] T.J. Chuang, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 125.
[34] T.J. Chuang and H. Seki, Phys. Rev. letters 49 (1982) 382.
[35] H. Seki, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 413.
[36] A. Wirgin and T. Lopez-Rios, Opt. Commun. 48 (1984) 416.
[37] T. Lopez-Rios and A. Wirgin, Solid State Commun. 52 (1984) 197.
[38] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 38 (1981) 1159.
[39] I. Pockrand, Chem. Phys. Letters 92 (1982) 514.
[40] A. Bobrov, A.N. Gass, O.I. Kapusta and N.M. Omel'yanovskaya, J. Physique 44 (1983) C10-327.
[41] D.G. Fouche and R.K. Chang, Appl. Phys. Letters 18 (1971) 579.
[42] J. Weidlein, U. Müller and K. Dehnicke, Schwingungsspectroskopie (Thieme, 1982).
[43] C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 135 (1983) 52.
[44] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Phys. Rev. B26 (1982) 4857.
[45] B.A. Sexton and R.J. Madix, Chem. Phys. Letters 76 (1980) 294.
[46] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
[47] C. Pettenkofer and A. Otto, Surface Sci. 151 (1984) 37.
[48] M. Moskovits and D.P. DiLella, in ref. [49].
[49] R.K. Chang and T.E. Furtak, Eds., Surface Enhanced Raman Scattering (Plenum, New York, 1983).

[50] J.E. Demuth, D. Schmeisser and Ph. Avouris, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 1166.
[51] We do not yet understand the surprising fact that one observes a Raman signal from "chemisorbed" dioxygen for films with $T_s = 125$ K at $T_E = 125$ K (see table 1), but none for $T_s = T_E = 30$ K. Maybe, there are special "O_2-dissociating" sites on films of $T_s = 30$ K, which are eventually annealed at higher temperature, whereas some active sites existing at 125 K only transform O_2 into the "chemisorbed" dioxygen, which may be considered a precursor to atomic oxygen. More work is needed to clarify this point.
[52] D. Schmeisser and K. Jacobi, Surface Sci. 108 (1981) 421.
[53] I. Pockrand, Surface Sci. 126 (1983) 192.
[54] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Appl. Surface Sci. 6 (1981) 256.
[55] C. Backx, J. Moolhuysen, P. Geenen and R.A. van Santen, J. Catalysis 72 (1981) 364.
[56] T. Lopez-Rios, C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 121 (1982) L541.
[57] J. Harris, B. Kasemo and E. Törnquist, Chem. Phys. Letters 52 (1977) 538.
[58] L. Moerl and B. Pettinger, Solid State Commun. 43 (1982) 315.
[59] B. Pettinger and L. Moerl, J. Physique 44 (1983) C10-333.
[60] J. Kester, J. Chem. Phys. 78 (1983) 7466.
[61] T.E. Furtak and D. Roy, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1301.
[62] B. Pettinger and L. Moerl, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 383.
[63] T. Watanabe, N. Yanagihara, K. Honda, B. Pettinger and L. Moerl, Chem. Phys. Letters 96 (1983) 649.
[64] B.H. Loo and T.E. Furtak, Chem. Phys. Letters 71 (1980) 68.
[65] Y. Gao and T. Lopez-Rios, preprints: Quenching and reenhancement of SERS by Pd and Ag submonolayers.
[66] A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann and C. Pettenkofer in ref. [49].
[67] D.R. Mullins and A. Campion, Chem. Phys. Letters 110 (1984) 565;
A. Campion and D.R. Mullins, Surface Sci., to be published.
[68] P.N. Sanda, J.M. Warlaumont, J.E. Demuth, J.C. Tsang, K. Christman and J.A. Bradley, Phys. Rev. Letters 45 (1980) 1519.
[69] B. Pettinger, U. Wenning and D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 82 (1978) 1326.
[70] T.E. Furtak and D. Roy, Surface Sci., to be published.
[71] B. Pettinger and H. Wetzel, in ref. [49], p. 293.
[72] J. Eickmans, unpublished results.

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 38 (1986) 113—122
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam — Printed in The Netherlands

"SERS ACTIVITY" OF COLDLY DEPOSITED Ag AND Cu FILMS QUENCHED BY OXYGEN

O. ERTORK, C. PETTENKOFER, and A. OTTO
Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, F.R.G.

ABSTRACT

We observe that the surface enhanced Raman (SERS) intensity of ethylene and ethane on porous Ag and Cu films is quenched by submonolayer coverages of oxygen, without observable change of specular reflectivity nor of elastically scattered light. This cannot be explained by a "classical" electromagnetic enhancement. Therefore, the "cavity site model" of electromagnetic enhancement localized in "pores" is not valid. Parallel to the quenching of SERS, we observe quenching of Raman scattering from the phonon like structure and a decrease of the inelastic background.

INTRODUCTION

To the ongoing discussion on the mechanisms of surface enhanced Raman scattering (SERS), (ref. 1 and reviews cited in ref.2, refs.3-5) a new concept, the so-called "cavity site" model was added by Albano et al. (refs.6-8) and Seki and Chuang (refs. 9-10).

According to this model the "SERS active sites" are the "pores" within the cold deposited silver films - the Raman enhancement being caused by localized electromagnetic resonances within the pores.

Our so-called "SERS active" silver films, deposited at $T_S \approx 30$ K with about 200 nm thickness have a roughness factor (ratio of true surface area to apparent surface area) greater than 20 (ref.11). During warming to room temperature, the roughness factor decreases analogous to the disorder induced electrical DC resistivity indicating that the "internal surface" is caused by porous grain boundaries (ref.11).

Though we have not investigated the porosity of copper films deposited at $T_S \approx 30$ K, we expect no qualitative differences in structure compared to cold deposited silver films, given the older reports on the surface area of coldly deposited copper films (refs. 12-13).

Recently, we have shown that the Raman enhancement of CO and N_2 physisorbed in the porous structure of coldly deposited silver films is at least 50 times stronger than for physisorbed O_2 (ref.2) and that SERS of ethylene on Ag and pyridine on Cu is quenched by less than 10% of a monolayer of dissociatively adsorbed oxygen (ref.2).

Here we present further details on the quenching of SERS of the so-called

0368-2048/86/$03.50 © 1986 Elsevier Science Publishers B.V.

inelastic background (refs. 14, 1, 15-18) and of the Raman scattering from phonons (refs. 19,20) together with measurements of optical reflectivity and the elastic Rayleigh scattering during oxygen adsorption. These results emphasize our conclusions in ref. 2 that the quenching cannot be reconciled with the model of electromagnetic resonances localized in "pores" (ref. 6).

A recent result by Seki et al. (ref.10) was discussed as evidence for the "cavity site" model: When coldly deposited Ag films (T_s ~ 70 K) were covered by about one monolayer of pyridine at 10 K and then warmed up, the SERS signal of pyridine increased by a factor of six (from about 500 to 3000 cps), whereas there was negligible SERS, when the "pores" where filled by Xe before pyridine adsorption. This was found completely consistent with the proposal that the relevant SERS active sites for the pyridine molecules are within the pores. It should be noted, that this experiment does not give a clue as to what the enhancement mechanism at the active sites within the pores is. It does not exclude SERS active sites outside the pores, as pyridine only diffuses into the pores at temperatures above 60 K (ref.6 and 8), but even so an appreciable Raman signal is found at 10 K (~ 500 cps) (ref.10). Nevertheless, sites of particularly high Xe adsorption heat are only possible when silver is porous (ref. 11), pointing to the existence of particularly active sites within the porous structure.

EXPERIMENT

The UHV system for Raman studies (ref.21) was provided with a closed cycle helium refrigerator and a differentially pumped thermal desorption spectroscopy (TDS) facility as described in ref. 11. During evaporation and deposition (ca. 10 Å/sec) of the silver and copper films (thickness about 200 nm) onto a polished Cu substrate, which could be cooled down to about 30 K, the pressure did not rise above $2 \cdot 10^{-10}$ Torr. To prevent any local heating or desorption due to laser beam irradiation the incident (slitfocus) power was only about 30 mW (at a laser wavelength of 514.5 nm for silver and 647.1 nm for copper). The films were exposed to C_2H_4, C_2H_6, or O_2 by admitting these gases to the whole UHV-system through a needle valve. All exposures are corrected according to the gauge sensitivity factors of ref. 22. The elastically scattered Rayleigh intensity was measured simultaneously with the Raman spectra by diverting about 8% of the collected scattered radiation by reflection of a glass plate in front of the Raman spectrometer entrance slit onto a photodiode.

The near normal incidence reflected laser light intensity had to be measured with the collecting lens removed from the Raman window (ref.21), which prevented data aquisition simultaneously with Raman and Rayleigh intensities. Therefore, new films were deposited for the reflectivity measurements.

Results for copper films

Fig. 1 shows the quenching of SERS of ethylene (C_2H_4) adsorbed on copper by a postexposure to O_2. The quenching cannot be assigned to a chemical reaction of ethylene and oxygen because the same amount of C_2H_4 desorbs without and with postexposure of O_2 (equivalent results have already been reported for C_2H_4 on Ag films (ref.2)).

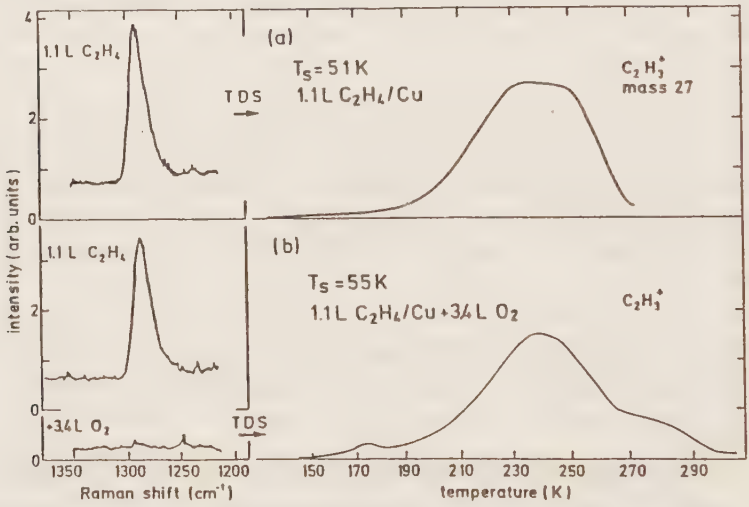


Fig. 1. Upper half, left: Raman scattered intensity from the ν_3 mode (CH_2-scissor mode) of C_2H_4 adsorbed on a Cu film (1.1 L C_2H_4 exposure) deposited at T_E = 51 K. Upper half, right: TDS spectrum of mass 27 ($C_2H_3^+$) from the film described above. Lower half, left: Raman scattering of a film as described above before and after postexposure to 3.4 L of O_2. Lower half, right: TDS spectrum as described above, after postexposure to 3.4 L of O_2.

Fig. 2 shows the decay of SERS of C_2H_4 on Cu for subsequent postexposures to O_2. The simultaneous development of the inelastic background intensity and the elastically (Rayleigh) scattered intensity of a clean copper film, in the first 4 minutes after admitting $1.8 \cdot 10^{-8}$ Torr O_2 to the UHV system (see fig. 3) shows a reduction in background intensity but constant Rayleigh intensity. No change in the reflected laser light intensity is discernible. The same constancy of the reflected and elastically scattered light and the decay of the background at 1010 cm^{-1} and of the Raman scattering of pyridine (see fig. 11b in ref. 2) after preexposure of a copper film (T_S = 120 K) to 0.17 L of pyridine with postexposure to O_2 was observed, indicating that the trends in fig. 3 are not changed by preexposure to hydrocarbon molecules.

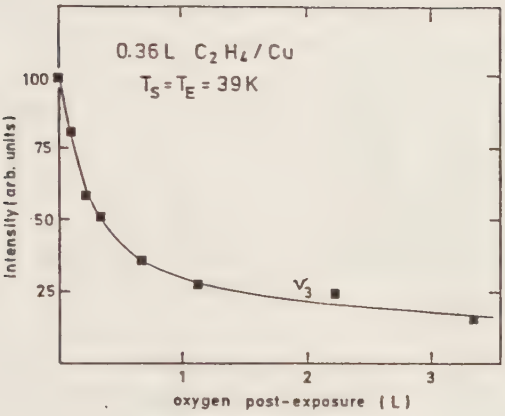


Fig. 2. Variation of the peak intensity of the ν_3 mode (see fig.1) of ethylene adsorbed on a copper film deposited at T_S = 39 K after exposure to 0.36 L of C_2H_4 versus post-exposure to O_2. Background intensity has been subtracted.

The development of the phonon structure is presented in figs. 4a,b. For a clean copper film, one observes a phonon peak near 245 cm^{-1}, in relatively good agreement with the value of 252 cm^{-1} reported by Pockrand (ref.20). After exposure to 1 L of C_2H_4, an additional peak at about 290 cm^{-1} is found, assigned to a C_2H_4-Cu vibration (ref.23). Both structures are quenched by post-exposure to O_2, while a broad and weak structure appears centered at approximately 500 cm^{-1} - tentatively assigned to O-Cu vibrations. The integrated phonon and oxygen structures after approximate subtraction of a background are given in fig. 4b, representing (with allowance for a rather big error margin) the quenching of Raman scattering by phonons.

Results for silver films

The quenching of SERS of C_2H_4 on a silver film (T_S = 32 K) exposed to 10 L (uncorrected) or 3.6 L (corrected) C_2H_4 has already been presented in ref.2. In an

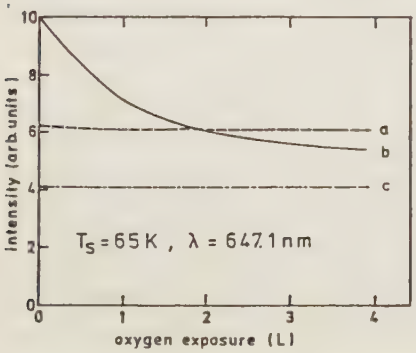


Fig. 3. Intensity of the Rayleigh scattered light (± 1%) (a), of the inelastic background at 945 cm^{-1} (b), and of the elastically reflected light (± 1%) at 647.1 nm (c) for a clean copper film, deposited at T_S = 65 K after admission of $1.8 \cdot 10^{-8}$ Torr O_2, versus oxygen exposure.

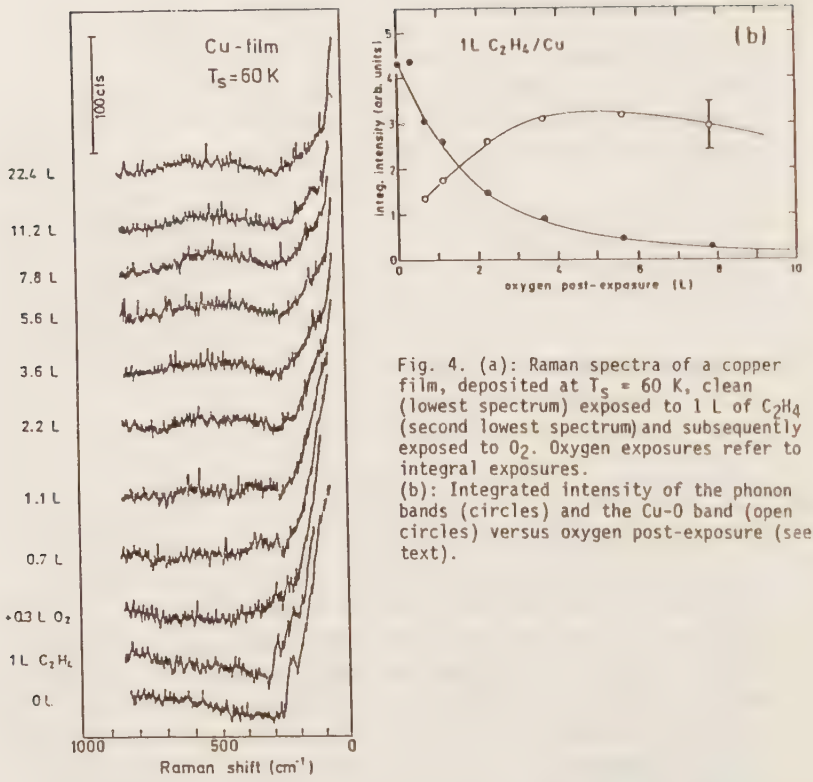


Fig. 4. (a): Raman spectra of a copper film, deposited at T_S = 60 K, clean (lowest spectrum) exposed to 1 L of C_2H_4 (second lowest spectrum) and subsequently exposed to O_2. Oxygen exposures refer to integral exposures.
(b): Integrated intensity of the phonon bands (circles) and the Cu-O band (open circles) versus oxygen post-exposure (see text).

experiment analogous to that described by fig. 3 it was found that the reflectivity of a silver film (T_s = 32 K) at 514.5 nm, which was only 62% of the reflectivity of the same film after annealing at room temperature (see e.g. chapter 6.5.4 in ref. 24) remained constant within ± 2% during gradual exposure up to 10 L of O_2. Also decrease of the background intensity is found, see fig. 3 of ref. 2.

Quenching of the Raman signal is also found for the saturated hydrocarbon molecule C_2H_6, see fig. 5. Compared to the unsaturated C_2H_4, the Raman intensities are about one order of magnitude weaker, which we explain by the absence of a well defined π^* affinity level for charge transfer excitations (refs. 25-27) as is evident from the hydrogen saturation of C_2H_6 and the absence of a π^* resonance in C 1s excitations as measured by electron energy loss spectroscopy (ref. 28). (We note in passing that we do not believe that the enhancement of Raman scattering of C_2H_6 is caused mainly by electromagnetic field enhancement, but

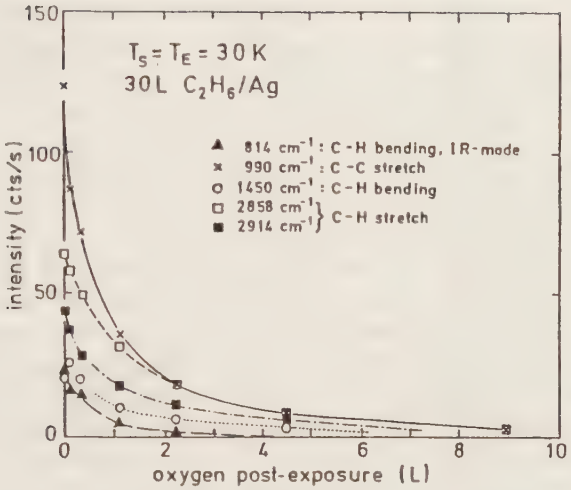


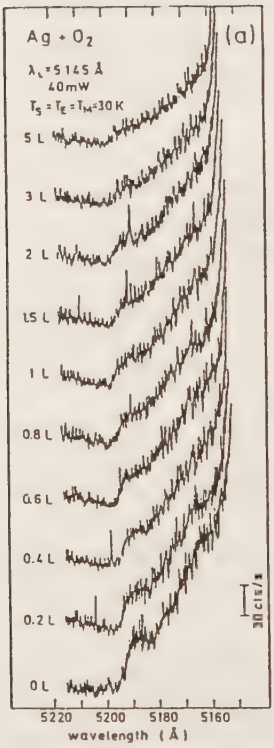
Fig. 5. Peak Raman intensities of vibrations of C_2H_6 adsorbed on a silver film, deposited at T_S = 30 K after an exposure of 30 L (uncorrected) C_2H_6 versus oxygen post-exposure.

rather by the nonresonant "impact" part of the mechanism described in refs. 25-27. This, however, needs more experimental verification.)

Fig. 6 shows that the phonon structure in the Raman spectra of coldly deposited silver films is also quenched by O_2, analogous to the results for Cu films.

DISCUSSION

The so-called "classical" (definition in ref. 24) electromagnetic field enhancement models proposed for enhancement of Raman scattering from molecules in "pores" are highly idealized: The surface is characterized by a sharp boundary of a continuum with a bulk dielectric constant $\varepsilon(\omega)$ (with no exception $\varepsilon(\omega)$ values for well crystallized, smooth Ag and Cu are used), and the "pores" are characterized by sinusoidal gratings (ref. 6), rectangular grooves (refs. 29,30), spherical cavities with a small entrance (ref. 9), or open space between close packed spheres (ref. 31). The calculations are not selfconsistent, as the field enhancement is calculated in the absence of the molecules in the pores. The selfconsistency will become important when the pores become of atomic size. The selfinteraction of the molecule via the metal is neglected. Electronic surface states, electronic surface excitations, adsorbate electronic states, and metal-adsorbate electronic excitations (ref. 32) are neglected.



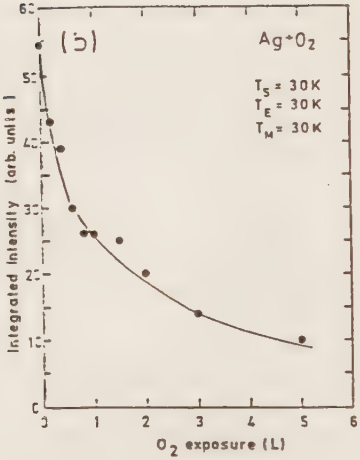


Fig. 6. (a): Raman spectra of a silver film, deposited at T_S = 30 K, sequentially exposed to O_2 at T_E = 30 K, O_2 exposures (uncorrected) characterize integrated exposures.
(b): Integral intensity of the phonon structure versus O_2 exposure.

The classical theory has never proposed any explanation on the well documented phenomena of the background and of the phonon like structure in the inelastic light scattering spectra.

According to the classical theory of SERS, the low optical reflectivity of cold deposited silver films (see the compilation of data in section 6.5.4 of ref. 24) is caused by electromagnetic resonances supported by the rough surface (ref. 33). For nonporous, rough Ag films (which have a different absorption spectrum than thick cold deposited films (ref. 24)) this point is well documented by the extra absorption due to surface plasmons (for instance ref. 34). Neither do we disagree with Lopez-Rios and Borensztein (ref. 35) that relative thin coldly deposited silver films (thickness up to 187 Å) on "smooth" thick silver films display a splitting of the surface plasmon. However, attempts to observe the surface plasmon polaritons by attenuated total reflection spectroscopy (ref. 36) have only shown highly damped resonances in the case of coldly deposited Cu (ref. 37) and Ag films (ref. 38).

A possibility to reconcile these ATR experimental results with the low reflectivity would be the assumption of damping of the more delocalized surface plasmon polaritons by localized electromagnetic resonances in the "pores", in other words, a fast transfer of electromagnetic energy from the "outside" of the film into "the pores". In this case, one should, according to the classical theory, observe the same Raman enhancement for any kind of molecules "in the pores". However, the fact that Raman scattering from physisorbed O_2 in pores was not observable, and therefore the enhancement of the O_2 Raman scattering was at least 50 times weaker than the Raman enhancement for CO and N_2 in the "pores" (ref.2) is in disagreement with this reasoning.

According to the classical theory, for a given surface roughness, the extra optical absorption at λ_L and the Raman enhancement are both indications for the strength of the electromagnetic resonance - a change in Raman enhancement should be coupled to a change in optical absorption at λ_L. According to the classical theory, elastic (Rayleigh) scattering and inelastic (Raman) scattering both increase or decrease according to the strength of the electromagnetic resonance (see e.g. ref. 39). However, we observe nearly complete quenching of SERS without observable change in reflectivity and Rayleigh scattered light.

One could raise the point (A. Nitzan, private communication) that the molecular orientations of adsorbates are changed by coadsorbed atomic oxygen, so that no vibrations exist any more with a strong zz-component of the respective Raman tensor, z being the normal to the local surface where the molecule is absorbed. However, both ethylene and ethane have a variety of vibrational patterns, and it cannot be understood, why the Raman scattering from all modes should be quenched by reorientation. In addition, this offers no explanation of the decrease of the background and of the phonon structure, just by atomic oxygen without any further coadsorbate.

Maybe, one could even raise the point that the electromagnetic resonances in the "pores" change without observable ($\pm$ 1%) change of reflectivity, Rayleigh scattering and optical absorption. As adsorption of oxygen will change the surface electronic excitations, this must effect also the electromagnetic resonances - not in the classical sense though, because the models of a sharp boundary of bulk to vacuum does not allow for that. Such "nonclassical" effects have been found for dipolar, Mie-type resonances of silver microcrystallites of diameters below 10 nm embedded in different matrices (e.g. solid Ar, CO, N_2, O_2, C_2H_4) (ref. 40). A particular strong damping was found for embedding the microcrystallites in CO. However, we have observed SERS of CO physisorbed in the porous structure of the coldly deposited Ag films (ref.2) - indicating that damping of electromagnetic resonances by adsorbate induced changes of electronic surface structure is not the decisive point.

In any way, we conclude from our experimental results that the classical model of electromagnetic resonances localized in pores (ref.6) is not valid. We explain this by the structure of the pores, which are probably porous grain boundaries (ref.11) and therefore have no resemblance to the idealized "cavities" of classical calculations and by strong intrinsic energy absorption by photon electron coupling at defects (refs.41,2). The latter point is also indicated by the high disorder induced electrical DC resisitivity of coldly deposited Ag films (refs. 42, 2). This will lead to strong damping of electromagnetic resonances.

Thus we believe that at least part of the absorption observed in thick coldly deposited films (see also ref. 43) is due to direct electron hole pair excitation and not to intermediate electromagentic resonances. This conjecture was already expressed in ref. 41.

A tentative interpretation of the quenching of SERS by atomic oxygen is a change of the electronic ground state structure of SERS active sites: Negatively charged oxygen is formed at the defect sites within the porous structure, which showed the highest heat of adsorption of Xe (ref.11). These are the "SERS active sites", probably falling under the definition of sites of atomic scale roughness. The postulated Ag 5s electronic states, localized at these defect sites (ref.26) are thus depleted. Therefore, the resonant charge transfer excitations giving rise to the "chemical" Raman enhancement for pyridine and ethylene (ref.26) are no more possible. Further work is under way to test this hypothesis and to understand the influence of atomic oxygen on the inelastic background and on the Raman scattering from phonons.

REFERENCES

1 R.K. Chang, T.E. Furtak (eds.) "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum Press, New York 1983
2 C. Pettenkofer, J. Eickmans, O. Ertürk, A. Otto, Surf. Sci. 151 (1985) 9
3 R.L. Birke, J.R. Lombardi, L.A. Sanchez, Adv. Chem. 201 (1982) 69
4 A. Wokaun, Sol. State Phys. 38 (1984) 224
5 H. Metiu, Progress in Surf. Sci. 17 (1984) 153
6 E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt, N. Garcia, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2314
7 E.V. Albano, S. Daiser, R. Miranda, K. Wandelt, Surf. Sci. 150 (1985) 367
8 E.V. Albano, S. Daiser, R. Miranda, K. Wandelt, Surf. Sci. 150 (1985) 386
9 H. Seki, T.J. Chuang, J.F. Escobar, H. Morawitz, E.V. Albano, Surf. Sci. 158 (1985) 254
10 H. Seki, T.J. Chuang, M.R. Philpott, E.V. Albano, K. Wandelt, Phys. Rev. B 31 (1985) 5533
11 J. Eickmans, A. Otto, A. Goldmann, submitted to Surf. Sci.
12 J.A. Allen, C.C. Evans, J.W. Mitchel in "Structure and Properties of Thin Films", C.A. Neugebauer, J.W. Newkirk, D.A. Vermilyea (eds.), J. Wiley and Sons, Inc., New York 1959, p. 46
13 J. Pritchard, Nature 194 (1962) 38
14 A. Otto in Proc. Int. Conf. on Vibrations in Adsorbed Layers, Jülich, June 1978, Surf. Sci. 92 (1980) 145

15 A. Otto, J. Timper, J. Billmann, G. Kovacs, I. Pockrand, Surf. Sci. 92 (1980) L 55
16 C.Y. Chen, E. Burstein, Bull. Am. Phys. Soc. 24 (1979) 341
17 C.Y. Chen, I. Davoli, E. Burstein in Proc. US-USSR Syp. Theory of Light Scattering in Condensed Matter, E. Burstein, C.Y. Chen, S. Lundquist (eds.), Plenum Press, New York 1979
18 R.L. Birke, J.R. Lombardi, J.I. Gersten, Phys. Rev. Letters 43 (1979) 71
19 I. Pockrand, A. Otto, Sol. State Commun. 37 (1981) 109
20 I. Pockrand, Chem. Phys. Letters 85 (1982) 37
21 I. Pockrand, A. Otto, Appl. Surf. Sci. 6 (1980) 362
22 F. Nakao, Vacuum 25 (1975) 431
23 O. Ertürk, I. Pockrand, A. Otto, in preparation
24 A. Otto in "Light Scattering in Solids", Vol. IV, M. Cardona, G. Güntherodt (eds.), Springer, Berlin 1984
25 A. Otto, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen. 29 (1983) 329
26 A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, O. Ertürk, C. Pettenkofer, Surf. Sci. 138 (1984) 319
27 J. Thietke, J. Billmann, A. Otto in "Dynamics on Surfaces", B. Pullmann, J. Jortner, A. Nitzan, B. Gerber (eds.), D. Reidel, Dordrecht 1984, p. 345
28 A.P. Hitchcock, C.E. Brion, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 10 (1977) 317
29 A. Wirgin, T. Lopez-Rios, Opt. Commun. 48 (1984) 416
30 T. Lopez-Rios, A. Wirgin, Sol. State Commun. 52 (1984) 197
31 N. Liver, A. Nitzan, J.I. Gersten, Chem. Phys. Letters 111 (1984) 449
32 Ph. Avouris, J.E. Demuth, Surf. Sci. 158 (1985) 21
33 P.H. McBreen, M. Moskovits, J. Phys. Chem. 87 (1983) 4843
34 W. Kaspar, U. Kreibig, Surf. Sci. 69 (1977) 619
35 T. Lopez-Rios, Y. Borensztein, Phys. Rev. B 31 (1985) 5507
36 A. Otto in "Optical Properties of Solids", New Developments, B.O. Seraphin (ed.), North Holland, Amsterdam 1976, p.
37 W.H. Weber, S.L. Mc Carthy, Phys. Rev. B 12 (1975) 5643
38 C.E. Reed, J. Giergiel, S. Ushioda, J.C. Hemminger, Phys. Rev. B 31 (1985) 1873
39 J.I. Gersten, A. Nitzan, J. Chem. Phys. 73 (1980) 3023
40 K.-P. Charlé, F. Frank, W. Schulze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 350
41 A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann, C. Pettenkofer in ref. 1
42 D. Schumacher, D. Stark, Surf. Sci. 123 (1982) 384
43 T. Lopez-Rios, Y. Borensztein, G. Vuye, Phys. Rev. B 30 (1984) 659

Surface Science 151 (1985) 37–51
North-Holland, Amsterdam

"CHEMICAL EFFECTS" OF VIBRATIONAL LIFETIME AND FREQUENCY OF CO ON Ag

C. PETTENKOFER and A. OTTO

Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

Received 22 August 1984; accepted for publication 5 November 1984

The Raman band of the stretch vibration of CO adsorbed on cold deposited silver films shifts to lower frequency and broadens with increasing coverage. Isotopic mixture experiments show that this is not caused by dipolar interactions. A possible explanation of this pure "chemical effect" based on a finite density of the CO $2\pi^*$ resonance at the Fermi energy is proposed and critically discussed.

1. Introduction

The internal vibrations of molecules (e.g. CO) are altered by adsorption. For the "singleton" adsorbate (at low coverage, when lateral interactions between the adsorbates are negligible), the change will depend on the specific adsorption site (when surface mobility of the adsorbate is negligible). The frequency change is discussed within the models of mechanical renormalization, self image shift [1,2] and so-called chemical shifts by the molecule surface bond (for instance for CO by 5σ donation and $2\pi^*$ backdonation [3,4] and in case of a brutto static transfer by electrostatic interaction (ref. [2] and references therein).

Further frequency changes with coverage are caused by the lateral interaction of adsorbates leading to (a) phase transitions which are indicated by the appearance of new vibrational bands and/or (b) rather abrupt changes in line positions (for instance by adsorption at sites not covered at low coverages) and by continuous line shifts within one phase by "compression". Model for the lateral interactions in the latter case are given by dipole–dipole coupling, also including image dipoles (e.g., refs. [1,2] and references therein), coupling mediated by metal electrons (ref. [2] and references therein) and by so-called "chemical effects" [2].

Whereas EELS has contributed a lot to the problems mentioned under (a) above [5], continuous shifts have been observed mainly by IR reflection–absorption spectroscopy for adsorbates on low index single crystalline faces (ref. [2] and references therein).

0039-6028/85/$03.30 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)

Here, we employ surface enhanced Raman scattering (SERS) [6] to observe the coverage dependence of the CO vibrational band of CO adsorbed to "SERS active" silver films under ultra high vacuum conditions.

These films are porous [7,8], which means that the "roughness factor" (the ratio of the true surface area compared to the apparent geometrical surface area) is of the order of 20 [9] or even greater, and tat the true surface contains a non-negligible concentration of sites of atomic scale roughness (ASR) – probably about 10% [10].

We will show that the observed changes of the frequency and lifetime of the CO stretch vibration with CO coverage is of pure "chemical origin" in the sense of the publications cited above. We will discuss the chemical effect in the light of available theoretical models. It should be noted that we obtain information on the electronic ground state properties of the system CO/Ag, and that the results and their interpretation do not depend on the details of the "surface enhanced Raman scattering mechanism(s)". However, if one accepts the notion of "SERS active sites" (see ref. [9]), then the vibrations we observe are those of CO adsorbed at "SERS active sites".

2. Experiment

The UHV equipment and the Raman spectrometer has been described in ref. [11]. Silver films (ca. 2000 Å thick) were deposited on a cooled ($T_S \approx 30$ K) copper substrate with a rate of about 10 Å/s. The background pressure was 1 to 2×10^{-10} Torr and remained below 2×10^{-10} Torr during silver evaporation. The copper substrate was cooled through a copper braid connected to a close-cycle refrigeration system. The silver films were exposed to CO at $T_E \approx 30$ K by filling the vacuum system with CO to a pressure of 10^{-8} Torr (uncorrected gauge reading).

The Raman spectra were recorded with the sample at a temperature $T_M \approx 30$ K, with the 514.5 nm line of an Ar^+ laser. The incident power was about 40 mW, the angle of incidence of the laser beam, polarized parallel to the plane of incidence, was about 70°.

3. Results and discussion

Fig. 1 displays the development of the C–O stretch vibration band with exposure. The band is clearly asymmetric, which is commonly observed in SERS (for pyridine and ethylene on silver, see for instance ref. [12]). A possible explanation is the Fano type interference between the excitation of the discrete CO vibration and the inelastic background [13]. Nevertheless, we have simply taken the width of the asymmetric line at half maximum intensity and present

it together with peak intensity and peak position in fig. 2. At very low coverages, the intensity peaks at 2142 ± 1.5 cm^{-1}, which is equal within the error margin to the position of the free C–O stretch frequency at 2143.3 cm^{-1} [14], but the halfwidth is fairly large (~ 20 cm^{-1}). Line position and line shape start changing at an exposure of about 0.5 L, the peak SERS intensity saturates above 2 L, and at slightly higher exposures, the final values of ~ 2117 and ~ 37 cm^{-1} for line position and halfwidth are reached.

We do not know, which exposure corresponds to full monolayer coverage of the porous film, because this requires temperatures below 30 K which were not available. However, from the comparison of Raman scattering of CO, N_2 and

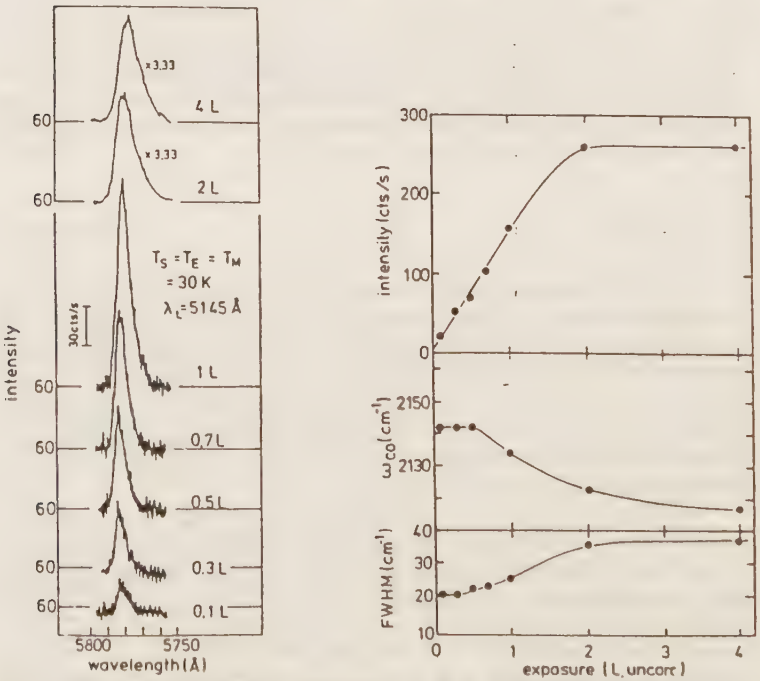


Fig. 1. SERS spectra of a silver film, deposited at $T_S \approx 30$ K, and exposed to various amounts of CO (natural isotope distribution, mainly $^{12}C^{16}O$), given in uncorrected langmuirs (L). The background intensity is about 60 counts/s. The 60 counts/s abscissa is indicated for every spectrum, the intensity scale is characterized by a vertical bar for 30 counts/s. The uppermost two spectra have been demagnified by a factor three.

Fig. 2. Peak intensity, peak position ω_{CO} and full width at half maximum (FWHM) of the CO stretch band in fig. 1 versus CO exposure.

Table 1
Previously observed CO stretch vibrations of $^{12}C^{16}O$ adsorbed on silver surfaces

Ref.	Method	Sample	ω_{CO} (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
a	SERS	Film $T_S = T_E = T_M = 110$ K $10^{-6} \rightarrow 10^{-3}$ Torr	2145 → 2134 (λ_L = 488.0 nm)	~ 10 → 20
b	SERS	Film $T_S = T_E = T_M = 11$ K first layer	2111 (λ_L = 514.5 nm) 2115 (λ_L = 496.5 nm) 2123 (λ_L = 457.9 nm)	~ 47 ~ 45 ~ 40
c	SERS	Film $T_S = T_E = 9$ K $T_A = 20$ K	2142 (λ_L = 514.5 nm)	~ 22
d	SERS	Film $T_S = T_E = T_M = 120$ K 1×10^{-6} Torr	2149 (λ_L = 514.5 nm)	~ 21.5
e	SERS	Colloid $T_E = T_M \approx 10$ K first layer	2113 (λ_L = 476.2 nm 520.8 nm 568.2 nm 647.1 nm 676.5 nm)	~ 32
f	SERS	Colloid $T_E = T_M \approx 10$ K first layer	2113 (λ_L = 356.4 nm 406.7 nm 468.0 nm)	~ 31
g	SERS	Colloid $T_E = T_M \approx 10$ K CO/Ar mixtures	2140 → 2113	–
h	IRT	Thin film $T_S = T_E = T_M = 113$ K $7.5 \times 10^{-4} \rightarrow 7.5 \times 10^{-2}$ Torr	2160 → 2150	–
i	IRRAS	Film $T_S = T_E = T_M = 77$ K $< 5 \times 10^{-6} \rightarrow 1.5$ Torr	2146 → 2123	~ 18
j	IRT	Clusters 100 → 30 Å $T_E = T_M \approx 10$ K	2110 → 2095	–
k	IRRAS	Ag(100), 80 K $10^{-8} \rightarrow 10^{-3}$ Torr	2151 → 2142	7 → 15

References: (a) [17], (b) [18], (c) [19], (d) [12], (e) [20], (f) [21], (g) [22], (h) [23], (i) [24], (j) [25], (k) [26].
Note that the data of (k) are believed to be due to the influence of subsurface oxygen (J. Pritchard, cited in ref. [37]).

IRT: infrared transmission.
IRRAS: infrared reflection absorption spectroscopy.

O_2 on cold deposited silver films [9] we expect that the coverage at 3–5 L exposure is not more than 10% of full monolayer coverage and that the saturation of the intensity (see fig. 2) reflects the saturation of "SERS active sites", which we envision as sites of ASR [15]. A low density of these sites has been inferred by three independent methods:

(1) photoemission [10];

(2) comparison of exposures needed for saturation of the SERS intensity and for full monolayer coverage or "filling of the pores" [9];

(3) exposure to O_2 needed to quench SERS of ethylene [9].

No change of the band position with time or the appearance of a band at 2111 cm^{-1} [12,16] was observed, indicating that CO is not subject to chemical reactions at $T_E = 30$ K.

Previously obtained results for CO at Ag surfaces are compiled in table 1. There is a fair agreement on the following points: (1) ω_{CO} very near to 2143 cm^{-1} at low CO coverages; (2) ω_{CO} decreases with increasing coverage. No trend on the halfwidth may be deduced from the data in table 1.

In order to check, whether the shift and the change in half-width of the CO band might be caused by dipole–dipole interaction or reflects the exposure dependent coverage of a distribution of various surface sites (e.g. inhomoge-

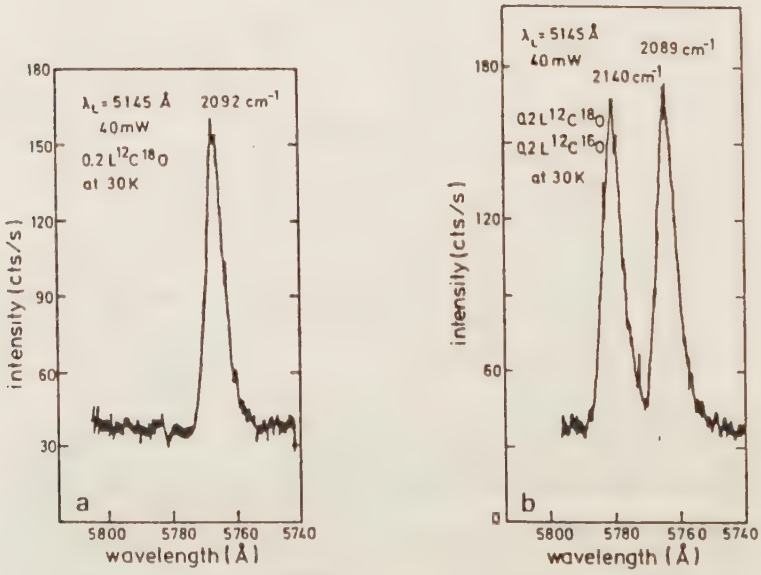


Fig. 3. SERS spectra of a silver film, deposited at $T_s = 30$ K and exposed to 0.2 L $^{12}C^{18}O$ (a) and subsequently to 0.2 L $^{12}C^{16}O$ (b). Further data from this film in fig. 6a.

neous line broadening), we have performed SER spectroscopy with isotopic mixtures of CO. The band at 2092 cm^{-1} at low $^{12}C^{18}O$ exposure (see fig. 3a) is in good agreement with the one observed previously on silver films deposited at $T_s = 120$ K and exposed to 1×10^{-6} Torr $^{12}C^{18}O$ [12] at 2090 cm^{-1}. At a low exposure to 0.4 L of a 50 : 50 mixture of $^{12}C^{18}O$: $^{12}C^{16}O$ one does not yet expect lateral interaction, following the discussion above.

Consequently, the bands of $^{12}C^{16}O$ and $^{12}C^{18}O$ appear without any interference, see fig. 3b and fig. 4. If the exposure to the 50 : 50 mixture is increased, both bands develop in an analogous way as the $^{12}C^{16}O$ band did without the presence of $^{12}C^{18}O$ – compare figs. 4 and 2 [27]. Data for CO exposures above 1.5 L are not included in fig. 4, because the vibrational bands are no more well separated – see fig. 5 – though the general trend is obvious.

No coverage depending "attraction" or "repulsion" of bands or "intensity

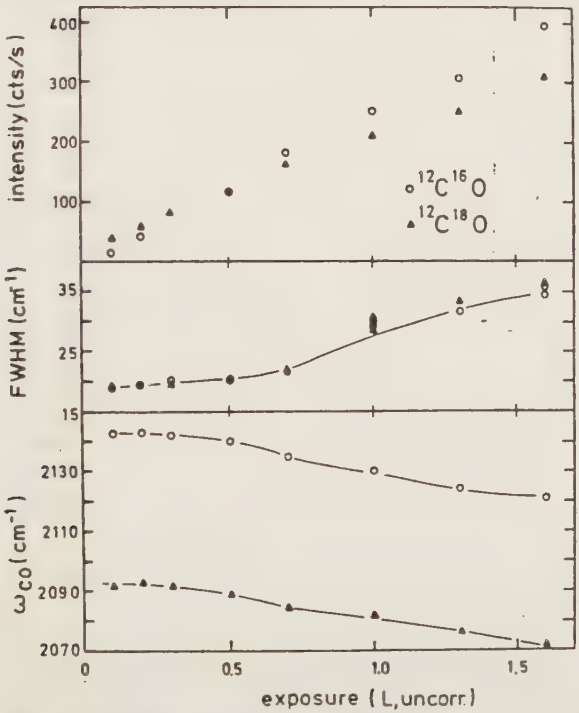


Fig. 4. Peak intensity, peak positions ω_{CO} and halfwidth FWHM for the CO stretch bands of $^{12}C^{16}O$ (circles) and $^{12}C^{18}O$ (triangles) versus integrated exposure of a silver film ($T_s \approx 30$ K) to a 50 : 50 isotopic mixture.

borrowing" is observed, in contrast, for instance, to the IR reflection absorption measurements of isotopic CO mixtures on single crystalline copper [28–35], which clearly demonstrates the dipole–dipole interaction. The consequences of vibrational dipole–dipole interaction have so far only been calculated for infrared spectroscopy (e.g. ref. [32]), not for Raman spectroscopy. Nevertheless, as Raman spectroscopy probes for the same electronic ground state vibrations as infrared spectroscopy, the "attraction" or "repulsion" of bands should be the same in both spectroscopies. However, no predictions can

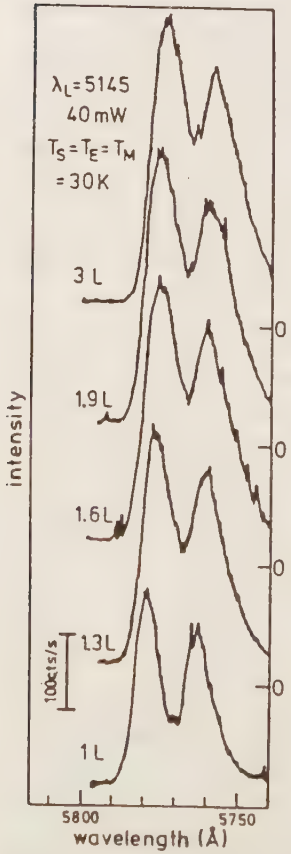


Fig. 5. SERS spectra of the silver film (see fig. 4) exposed to higher quantities of a 50:50 mixture of $^{12}C^{16}O$ and $^{12}C^{18}O$.

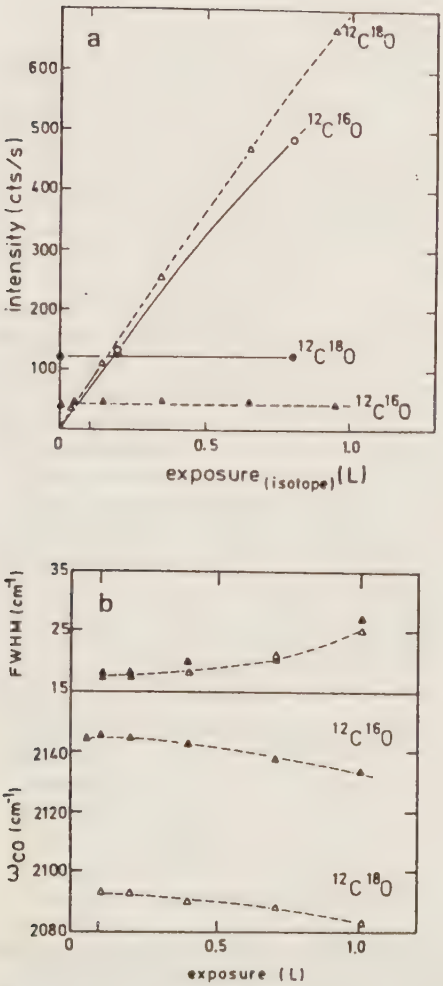


Fig. 6. (a) Peak intensities of CO SERS bands on two silver films (characterized by solid lines or dashed lines). In one case (solid lines) the film was preexposed to 0.2 L $^{12}C^{18}O$ (solid circles), and subsequently exposed to $^{12}C^{16}O$ (open circles) (integrated exposure to $^{12}C^{16}O$ given on the abscissa). Spectra at 0 and 0.2 L $^{12}C^{16}O$ exposure are given in fig. 3. In the other case (dashed line) the film was preexposed to 0.05 L $^{12}C^{16}O$ (solid triangles) and subsequently exposed to $^{12}C^{18}O$ (open triangles) (integrated exposure to $^{12}C^{18}O$ is given on the abscissa). (b) Line positions and halfwidth for the latter case.

be made as yet on "intensity borrowing". The results for a small preexposure to one isotopic CO species and subsequent increasing exposure to the different isotopic CO species are given in figs. 6a and 6b.

The subsequent exposure does not change the intensity of the band of the preexposed isotopic CO (fig. 6a). This corroborates the results given in fig. 4 of missing "intensity borrowing". Fig. 6b shows that increasing coverage with $^{12}C^{16}O$ displaces and broadens the $^{12}C^{18}O$ vibrational band in an analogous way as observed for pure $^{12}C^{16}O$ (fig. 2) or a 50 : 50 isotopic mixture (fig. 4), though the coverage of $^{12}C^{18}O$ is constant. Obviously, the shift of the vibrational band does not depend on the isotope or the degree of isotopic mixture. This points to a chemical interaction between the adsorbed CO molecules, not dependent upon the isotopic nature.

Assuming that $^{12}C^{16}O$ does not displace the preadsorbed $^{12}C^{18}O$ from its adsorption sites, the line shift and line broadening of the $^{12}C^{18}O$ band (fig. 6b) with increasing $^{12}C^{16}O$ coverage cannot be explained by an inhomogeneity of adsorption at various sites, but must be caused by chemical interaction. However, we cannot exclude that a distribution of various adsorption sites broadens the halfwidth at very low coverages nor that nonhomogeneous coverage and consequently nonhomogeneous chemical interaction broadens the line. Nevertheless, all coverage dependent changes are independent from the isotope composition of CO. As the available calculations – only performed for ordered layers on smooth surfaces do not predict this isotopic independence and no calculations on dipolar interaction for isotopic mixtures of randomly oriented molecules are known to us, we consider our data as evidence for a "chemical interaction", as already discussed in the context of SERS line positions and line shapes for CN^- in ref. [36] and pyridine in ref. [15]. The "chemical shift" of about 25 cm^{-1} to lower wavenumbers with increasing coverage is comparable to that of the system CO on Cu (100), (111) and (110) of 27 to 63 cm^{-1} deduced from isotope mixture experiments (see table 1 in ref. [35]).

4. Discussion and comments

4.1. Chemical interaction without apparent dipolar interaction

The results for CO on single crystalline copper [28–35] show that the upward shift by dipolar interaction is nearly cancelled by the downward shift by "chemical interaction" at all coverages. This demonstrates that the range of electromagnetic dipolar interaction and "chemical interaction" is of the same order – mainly confined to nearest neighbours. In our case, the absence of an apparent influence of dipole–dipole interactions (which certainly do exist) in the presence of a "chemical interaction" may be due to one or both of the following reasons:

(1) Random orientation of CO. Polarization dependent photoemission from CO physisorbed on Ag(110) indicated that CO is not bound to the surface in an upright geometry, but probably with its molecular axis parallel to the surface or in random orientation [37]. Attempts to observe the stretching vibration of CO on Ag(111) in infrared reflection absorption spectroscopy were not successful despite sufficient spectrometer sensitivity [37] – the previously reported spectra for CO on Ag(100) [26] are believed to be due to influence of subsurface oxygen (ref. [37] and references therein). On the surface of a porous film, the high degree of ASR will probably induce a high disorder of the orientation of adsorbed CO.

(2) The signal originates from CO adsorbed at SERS active sites of ASR [15,9]. SERS active sites are probably too far apart as to allow for dipole–dipole coupling or a "chemical interaction" of adsorbed molecules at these sites. Of course, there are neighbour molecules to those adsorbed at active sites of ASR. As a matter of fact, the only molecules which are able to induce the observed "chemical effects" are these neighbour molecules. But with these ones, dipole–dipole coupling is negligible, for the following reason: In IR reflection absorption of adsorbates on perfect single crystalline surface, the coupling of every adsorbed molecule to the IR radiation is the same, when the other molecules are not present. This is different in the proposed [15] "chemical" SERS mechanism, where the (indirect) photon–vibration coupling is much stronger at special sites of ASR. As dipole–dipole coupling of coherently driven dipoles scales as $(\text{distance})^{-3}$, but as $(\text{distance})^{-6}$, when only one dipole is driven, it is negligible in the latter case.

4.2. On the "chemical effect": position of the $2\pi^*$ level

The chemical shift is usually explained by varying degrees of "5σ donation" and "$2\pi^*$ backdonation" [3,4]. However, the relative importance of the two contributions depends on the position of the $2\pi^*$ resonance of adsorbed CO with respect to the Fermi energy E_F. This is under debate [26,35,38,39].

Some further complications of this picture may arise from the non perpendicular adsorption of CO on smooth [37] and rough silver and the corresponding variation of the overlap integrals of $2\pi^*$ and 5σ orbitals with the metal electronic states. Sofar the coverage dependent "chemical effect" had to be separated from dipolar interactions by isotope mixture experiments, therefore, no information on the linewidth changes connected with the "chemical effect" was obtained. On the other hand, a semiempirical mode of vibrational damping by metallic electron hole pair creation exists [40], based on a partial population of the $2\pi^*$ resonance. In this model [40], the damping rate for adsorbed CO depends on the square of the CO induced density of states (DOS) (of $2\pi^*$ character) at E_F.

It is tempting to assign the observed lowering and broadening of the CO

vibrational band (fig. 2) to a lowering and/or broadening [35] of the $2\pi^*$ resonance with increasing coverage, as shown in fig. 7. With increasing coverage, the partial filling of the $2\pi^*$ state increases and, because $2\pi^*$ is antibonding with respect to the C–O bond, the CO stretch frequency decreases. Simultaneously, the $2\pi^*$ DOS at E_F increases, leading to increasing halfwidth of the vibrational band. However, there is as yet no experimental evidence for a $2\pi^*$ Newns–Anderson resonance near E_F. The $2\pi^*$ shape resonance was observed for CO adsorbed on coldly deposited (20 K) silver films by Demuth et al. [41] at an incident electron energy of about 1.55 eV at 0.9 L CO exposure and at about 1.25 eV after 20 L CO exposure. This puts the $2\pi^*$ (or $2\pi^*_{\text{antibonding}}$ [42]) resonance of CO adsorbed on silver above the vacuum level (about 5.9 to 5.4 eV above E_F), but below the position of $2\pi^*$ for free CO at about 2 eV (center of gravity) [43]. The downward shift of about 0.5 eV is most probably caused by the screening charge at the silver surface, induced when the incident electron resides for ca. 10^{-15} s within the $2\pi^*$ orbital. This shift is nearly equal to relaxation effects of about 0.5 eV observed in photoemission of CO on Ag(110) [37]. On the same samples, Schmeisser et al. [44] observed a charge transfer (CT) excitation, centered at 3.0 eV, which one may assign to a transition of an electron from E_F to $2\pi^*$. The excited CT state should be the same as the intermediate state in resonant electron scattering – in both cases the electron in $2\pi^*$ is screened by the metal. (The halfwidth of the shape resonance, ca. 0.75 eV is less than the surface plasmon energy of 3.6 eV.) It is therefore surprising that one method puts $2\pi^*$ ca. 5.9 eV above E_F, the other method only 3.0 eV above E_F. A possible explanation may be the coexistence of a "majority species" of CO adsorbed at atomically smooth parts of the surface which is "seen" in resonant scattering and

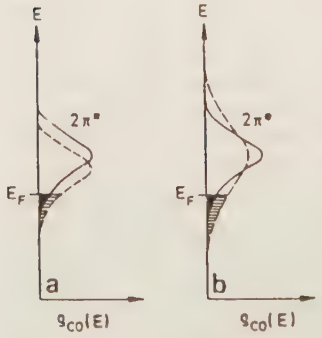


Fig. 7. Schematic and hypothetical models (a) and (b) of adsorbate induced density of states $\rho_{CO}(E)$ of CO adsorbed on silver versus energy E, Fermi energy E_F. Full lines at low coverage, broken line at high coverage.

minority species of CO's adsorbed at sites of ASR. Indeed, the CT excitation at 3 eV was only observed in the presence of sites of ASR [44]. In passing, we note that this CT excitation at sites of ASR is believed to be responsible for the "chemical enhancement" contributing to SERS [15,45].

Anyway, there is as yet no evidence for a $2\pi^*$ density of CO at E_F of silver. However, we would not yet exclude a splitting into $2\pi^*_{\text{antibonding}}$–$2\pi^*_{\text{bonding}}$ levels [42] for CO at special sites of ASR of about 2–3 eV, and consequently a $2\pi^*_{\text{antibonding}}$ resonance at E_F as given in fig. 7. Our experimental results may perhaps indicate that. The observed lowering of the $2\pi^*$ resonance with coverage [41] discussed above, would be in the sense of fig. 7a. On the other hand, the theoretical concepts used in the discussion may yet be too simple.

4.3. Comparison with Ag–CO complexes

Observed C–O stretch frequencies for silver and copper carbonyls are compiled in table 2. They are consistently higher for the cationic (Ag^+, Cu^-) than for the neutral (Ag^0, Cu^0) complexes indicating the importance of 5σ donation. Nothing is known on the bonding enthalpies of the silver and copper carbonyls, however, the cationic complexes are stable up to higher temperatures than the neutral ones. From this one might deduce that lower C–O stretch frequencies in silver carbonyls indicate weaker bonding, in contrast to transition metal carbonyls. This would be analogous to CO adsorbed to Zn^{2-} of ZnO, where a decrease of the C–O stretch frequency with increasing CO coverage is correlated with the decrease of the heat of adsorption [51].

It is interesting to note that the CO frequencies for CO adsorbed to bulk

Table 2
CO stretch frequencies of Ag and Cu carbonyls

Ref.	Method	Sample	ω_{CO} (cm^{-1})
a	Raman	$[Ag(CO)_2]^+$	2179 (R)
	IR		2190 (IR)
b	IR	$Ag(CO)_2$/Ar	1842 1827
b	IR	AgCO/Kr	1951
b	IR	AgCO/Xe	1945
c	IR	$Ag(CO)_x$/CO	1968 1939
d	IR	$[CuCO]^+$/acid	2140–2160
d	IR	$[CuCO]^-$/solution	2103–2136
e	IR	CuCO/Ar	2010
c	IR	$Cu(CO)_x$/CO	1989 1975

References: (a) [46], (b) [47], (c) [48], (d) [49], (e) [50].

silver (table 1) are nearer to the values of cationic complexes and shift with increasing coverage in the direction of the values of the neutral complexes.

In the sense of the discussion above, this downward shift would be compatible with the decreasing heat of adsorption of CO on Ag [52] removing a difficulty pointed out by Ryberg [34]. We do not exclude that the relatively high C–O stretch frequency indicates that the CO observed by SERS is bound to surface defects, where either the local sp type electron density is decreased due to the Smoluchowski effect [53], or where more 5σ donation is possible due to increased coordination of CO to silver (for instance in a surface void). At such sites, an electron transfer excitation to $2\pi^*$ of CO would leave a rather localized hole leading to higher Coulomb relaxation than for CO on atomically smooth silver. This would correspond to the excited state of an AgCO complex. For $Ag(CO)_3$ complexes, optical absorption at 2–3 eV have been assigned to electron transfer excitations from Ag to CO $2\pi^*$ [54]. This analogy would explain the charge transfer excitations observed at sites of ASR by Schmeisser et al. [44] as discussed in section 3.

Because the frequencies observed by IR are quasi identical to those observed by SERS (compare (a) and (i) in table 1) this would imply that also in infrared spectroscopy of the CO/Ag system one observes preferentially CO at surface defects. This conjecture was already presented in ref. [13].

5. Summary

The observed frequency shifts and changes of halfwidth of the C–O stretch frequency of CO adsorbed in porous Ag films are a pure "chemical effect". Whereas it is possible to interpret the observed shifts by varying 5σ donation, the available theoretical model of electronic damping [40] can explain the variation of halfwidth only when there is $2\pi^*$ derived density of states at E_F. However, EELS experiments show the $2\pi^*$ states 3 eV [44] to 5 eV [41] above E_F.

Acknowledgement

We thank Willes H. Weber for a discussion.

References

[1] R.W. Willis, A.A. Lucas and G.P. Mahan, in: The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. II, Eds. D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1983).

[2] F.M. Hoffmann, Surface Sci. Rept. 3 (1983) 107.
[3] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2773.
[4] E.J. Baerends and P. Ros, Mol. Phys. 30 (1975) 1735.
[5] H. Ibach and D.L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations (Academic Press, 1982).
[6] R.K. Chang and T.E. Furtak, Eds., Surface Enhanced Raman Scattering (Plenum, New York, 1982).
[7] E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt and N. Garcia, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2314.
[8] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Poster ECOSS-6, York, 1984; in preparation.
[9] C. Pettenkofer, J. Eickmans, Ü. Ertürk and A. Otto, Surface Sci. 151 (1985) 9.
[10] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Surface Sci. 127 (1983) 153.
[11] I. Pockrand and A. Otto, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 362.
[12] I. Pockrand, Springer Tracts in Modern Physics 104 (1984).
[13] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984).
[14] D.H. Rank, D.P. Eastman, B.S. Rao and T.A. Wiggins, J. Opt. Soc. Am. 51 (1961) 929.
[15] A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, Ü. Ertürk and C. Pettenkofer, Surface Sci. 138 (1984) 319.
[16] I. Pockrand and A. Otto, to be published.
[17] T.H. Wood, M.V. Klein and D.A. Zwemer, Surface Sci. 107 (1981) 625.
[18] D.P. DiLella, A. Gohin, R.H. Lipson, P. McBreen and M. Moskovits, J. Chem. Phys. 73 (1980) 4282.
[19] H. Seki, Solid State Commun. 42 (1982) 695.
[20] H. Abe, K. Manzel, W. Schulze, M. Moskovits and D.P. DiLella, J. Chem. Phys. 74 (1981) 792.
[21] W. Schulze, B. Breithaupt, K.P. Charlé and U. Kloss, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 88 (1984) 308.
[22] W. Schulze, cited in: K.H. Bennemann and S. Reindl, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 88 (1984) 278.
[23] A.M. Bradshaw and J. Pritchard, Proc. Roy. Soc. (London) A316 (1970) 169.
[24] M.A. Chesters, J. Pritchard and M.L. Sims, in: Adsorption–Desorption Phenomena, Ed. F. Ricca (Academic Press, London, 1972) pp. 277ff.
[25] F. Frank, W. Schulze, B. Tesche and F.W. Froben, Chem. Phys. Letters 103 (1984) 336.
[26] (a) J. Pritchard, in: Vibrations in Adsorbed Layers, Ber. KFA Jülich, Jül-Conf-26, Sept. 1973; (b) J. Pritchard, in: Chemical Physics of Solids and their Surfaces, Chem. Soc. Specialist Periodical Reports (Chem. Soc., 1978) p. 157.
[27] No conclusions may be drawn from the comparison of the exposures to $^{12}C^{16}O$ necessary to obtain the same line shifts in the case of figs. 2 and 4. The measurements were performed on different films, whose roughness factors may well be different by a factor of 2.
[28] P. Hollins and J. Pritchard, in: Vibrational Spectroscopy of Adsorbates, Ed. R.F. Willis (Springer, Berlin, 1980).
[29] P. Hollins and J. Pritchard, Surface Sci. 89 (1979) 486.
[30] P. Hollins and J. Pritchard, Chem. Phys. Letters 75 (1980) 378.
[31] B.N.J. Persson, R. Ryberg, Solid State Commun. 36 (1980) 613.
[32] B.N.J. Persson and R. Ryberg, Phys. Rev. B24 (1981) 6954.
[33] B.N.J. Persson and A. Liebsch, Surface Sci. 110 (1981) 356.
[34] R. Ryberg, Surface Sci. 114 (1982) 627.
[35] D.P. Woodruff, B.E. Hayden, K. Prince and A.M. Bradshaw, Surface Sci. 123 (1982) 397.
[36] J. Billmann and A. Otto, Surface Sci. 138 (1984) 1.
[37] S. Krause, C. Mariani, K.C. Prince and K. Horn, Surface Sci. 138 (1984) 305.
[38] D. Heskett, E.W. Plummer and R.P. Messmer, Surface Sci. 139 (1984) 558.

[39] P.S. Bagus, C.J. Nelin and C.W. Bauschlinger Jr., J. Vacuum Sci. Technol. A2 (1984) 905.
[40] B.N.J. Persson and M. Persson, Solid State Commun. 36 (1980) 175.
[41] J.E. Demuth, D. Schmeisser and Ph. Avouris, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 1166.
[42] R.P. Messmer, S.H. Lamson and D.R. Salahub, Phys. Rev. B25 (1982) 3576.
[43] G.J. Schulz, in: Electron–Molecule Scattering, Ed. S.C. Brown (Wiley, New York, 1979) p. 1.
[44] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Chem. Phys. Letters 87 (1982) 324.
[45] J. Thietke, J. Billmann and A. Otto, in: Dynamics on Surfaces, Eds. B. Pullmann et al. (Reidel, Dordrecht, 1984) p. 345.
[46] A. Neppel, J.P. Hickey and I.S. Butler, J. Raman Spectrosc. 8 (1979) 57.
[47] D. McIntosh and G.A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 3167.
[48] J.S. Ogden, J. Chem. Soc. Chem. Commun. D16 (1971) 978.
[49] Y. Souma, J. Iyoda and H. Sano, Inorg. Chem. 15 (1976) 968.
[50] H. Huber, E.P. Kündig, M. Moskovits and G.A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2097.
[51] L.A. Denisenko, A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov, Reaction Kinetics Catalysis Letters 25 (1984) 23.
[52] G. McElhiney, H. Papp and J. Pritchard, Surface Sci. 54 (1976) 617.
[53] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60 (1941) 661.
[54] D.F. McIntosh, G.A. Ozin and R.P. Messmer, Inorg. Chem. 20 (1981) 3640.

Danksagung

An diser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. A. Otto für die Themenstellung und die vielfältigen Anregungen bedanken, die diese Arbeit möglich machten.

Lebenslauf

Persömliche Daten:

geboren am 25.11.1952 in Berlin,
Staatsangehörigkeit deutsch,
Familienstand ledig

Ausbildung:

1959 Einschulung 4. Grundschule Berlin-Zehlendorf

1968/69 Auslandsaufenthalt Bogota/Kolumbien, Colegio Andino

1973 Abitur Arndt-Oberschule, Berlin;
Hochschulpraktikum bei AEG-Telefunken;
Aufnahme des Physikstudiums an der TU-Berlin

1975 Wechsel zur Universität Düsseldorf

1980 Diplomprüfung

1980/81 Diplomarbeit am Physikalischen Institut III der Universität Düsseldorf
Thema: Ramanuntersuchungen an Metalloberflächen im Ultrahochvakuum

1981/86 Doktorand am gleichen Institut

seit Sept. 1986
Wissentschaftlicher Angestellter am Hahn-Meitner Institut Berlin

Lehrtätigkeit:
Assistent im Physikalischen Grundpraktikum, danach Betreuung im Fortgeschrittenenpraktikum für Studierende der Physik nach dem Vorexamen
1982 nebenamtliche Lehrkraft am Düsseldorfer Abendgymnasium

Berlin den 21. Oktober 1986